



**UNIVERSIDADE FEDERAL DOS VALES DO JEQUITINHONHA E MUCURI**

**Programa de Pós-Graduação em Química**

**Monique Rocha Almeida**

**DESENVOLVIMENTO DE UM DISPOSITIVO FOTOELETROQUÍMICO À  
BASE DE  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$  E  $\text{CuO}$  PARA CLIVAGEM DA ÁGUA EM  $\text{H}_2$  E  $\text{O}_2$**

**Teófilo Otoni/ MG**

**2016**

**Monique Rocha Almeida**

**DESENVOLVIMENTO DE UM DISPOSITIVO FOTOELETROQUÍMICO À BASE  
DE  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$  E  $\text{CuO}$  PARA CLIVAGEM DA ÁGUA EM  $\text{H}_2$  E  $\text{O}_2$**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre.

Orientador: Márcio César Pereira  
Coorientadora: Jakelyne Viana Coelho

**Teófilo Otoni/MG**

**2016**

Ficha Catalográfica  
Preparada pelo Serviço de Biblioteca/UFVJM  
Bibliotecário responsável: Gilson Rodrigues Horta – CRB6 nº 3104

A447d    Almeida, Monique Rocha.  
2016        Desenvolvimento de um dispositivo fotoeletroquímico a base de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, CuO e Cu<sub>2</sub>O para clivagem da água em H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>. / Monique Rocha Almeida. Teófilo Otoni: UFVJM, 2016.  
72 p.: il.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri. Programa de Pós-Graduação em Química, 2016.

Orientador: Prof. Dr. Márcio César Pereira.  
Coorientador: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Jakelyne Viana Coelho.

1. Fotoeletroquímica. 2. Clivagem da água. 3. g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. I. Título.

**CDD: 540**

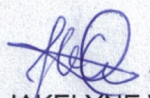


**DESENVOLVIMENTO DE UM DISPOSITIVO FOTOELETROQUÍMICO À  
BASE DE g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Cu<sub>2</sub>O E CuO PARA CLIVAGEM DA ÁGUA EM H<sub>2</sub> E O<sub>2</sub>**

Dissertação apresentada ao  
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO  
EM QUÍMICA, nível de MESTRADO  
como parte dos requisitos para  
obtenção do título de MAGISTER  
SCIENTIAE EM QUÍMICA

Orientador : Prof. Dr. Márcio César  
Pereira

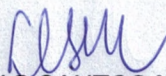
Data da aprovação : 22/08/2016



Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> JAKELYNE VIANA COELHO - UFVJM



Prof. ADILSON CANDIDO DA SILVA - UFOP



Prof.Dr. DOUGLAS SANTOS MONTEIRO - UFVJM



Prof.Dr. MÁRCIO CÉSAR PEREIRA - UFVJM



Dedico este estudo,  
À Deus e à Nossa Senhora,  
Aos meus pais, José Eustáquio e Tânia Maria;  
Ao meu irmão Gregory,  
Aos meus familiares,  
Ao meu namorado Carlos,  
Aos meus amigos, e todos que contribuíram para esta minha vitória.

## **AGRADECIMENTOS**

À Deus por conduzir todos os meus passos, abrindo caminhos para o meu crescimento pessoal, humano e profissional. À Nossa Senhora que intercede por mim e por todos os meus sonhos.

Aos meus pais que sempre acreditaram em mim e não mediram esforços para que eu concretizasse mais essa vitória.

Ao meu irmão por se alegrar e festejar comigo todas as minhas conquistas.

Ao meu namorado por estar ao meu lado, rezando e me acalmando em tempos difíceis, e por me incentivar a lutar pelos meus sonhos.

Aos meus familiares por me encorajarem a nossos desafios, estando sempre ao meu lado, festejando cada etapa vencida.

Aos meus amigos do Ministério Jovens pelo apoio.

Aos meus amados amigos, Matheus, Pedro, Nathy, Dhora, Julex e Schi por estarem sempre ao meu lado e entenderem minha falta nesta reta final de conclusão do curso.

Às lindas Mary, Alenice e Andreia que fizeram dos meus dias no laboratório, dias mais felizes.

À Profa. Dra. Jakelyne que me avisou da seleção e assim uma nova etapa em minha vida se concretiza agora.

À Universidade Federal dos Vales Jequitinhonha e Mucuri e ao Programa de Pós-Graduação em Química pela oportunidade de realizar este curso e pela bolsa de mestrado a mim concedida.

Aos professores Dr. Luiz Carlos Alves de Oliveira do Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais e Dr. João Paulo de Mesquita do Departamento de Química da UFVJM pela ajuda na caracterização dos materiais.

Ao meu orientador Prof. Márcio César Pereira pelo grande ensinamento e orientação durante estes dois anos.

“Por vezes sentimos que aquilo que fazemos não é senão uma gota de  
água no mar. Mas o mar seria menor se lhe faltasse uma gota” (Madre  
Teresa de Calcutá).



## RESUMO

A conversão de energia solar em energia química usando células fotoeletroquímicas é uma estratégia interessante para armazenar energia. Células fotoeletroquímicas são dispositivos constituídos de fotoeletrodos semicondutores que absorvem luz com energia maior ou igual a energia de *bandgap* do semicondutor e geram cargas reativas (elétrons e buracos) na superfície dos fotoeletrodos capazes de promover a redução e oxidação da água em H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>, respectivamente. Nesta dissertação, quatro fotoeletrodos de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Cu1%, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Cu5% e Cu<sub>2</sub>O/CuO foram preparados com o objetivo de desenvolver uma célula fotoeletroquímica para clivagem da água em H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> de forma espontânea. As medidas de difratometria de raios X confirmaram a presença das fases g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> e Cu<sub>2</sub>O/CuO nos fotoeletrodos. As imagens de MEV mostraram que os materiais à base de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> possuem morfologia do tipo esponja, enquanto a heterojunção Cu<sub>2</sub>O/CuO é formada por nanopartículas de forma indefinida. Medidas de reflectância difusa mostraram que o acoplamento do g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> e Cu<sub>2</sub>O/CuO resulta em uma melhora significativa na absorção óptica dos fotoeletrodos. Medidas de área específica indicaram que os nanomateriais à base de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> tem alta área superficial ( $\sim 100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), enquanto a área específica da heterojunção Cu<sub>2</sub>O/CuO foi de  $17 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Os resultados de redução à temperatura programada evidenciaram a formação das heterojunções. Os testes fotoeletroquímicos de produção de O<sub>2</sub> a partir da água usando luz visível indicaram que em potenciais anódicos, apenas o fotoanodo de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> foi estável apresentando uma densidade de fotocorrente de  $16 \mu\text{A cm}^{-2}$  que corresponde a uma eficiência de conversão de luz de 0,014%. Em potenciais catódicos, a maior densidade de fotocorrente ( $60 \mu\text{A cm}^{-2}$ ) foi obtida para o fotoeletrodo Cu<sub>2</sub>O/CuO. A eficiência de conversão de luz do fotocátodo de Cu<sub>2</sub>O/CuO foi de 0,029%. Com base nos dados obtidos, uma célula fotoeletroquímica p-n foi construída usando a heterojunção Cu<sub>2</sub>O/CuO como fotocátodo e g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> como fotoanodo. Esta célula gerou uma densidade de fotocorrente *in operando* de  $0,62 \mu\text{A cm}^{-2}$  e uma fotovoltagem de 0,62 V. A eficiência de conversão solar da fotocélula foi de 0,004% sob irradiação de luz visível. Apesar da baixa eficiência obtida, espera-se que esta dissertação possa servir de inspiração para o desenvolvimento de novos dispositivos fotoeletroquímicos para clivagem da água em H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>, usando luz visível.

Palavras-chave: Células fotoeletroquímicas. Clivagem da água. Hidrogênio. Fotoanodo. Fotocátodo.

## ABSTRACT

The conversion of solar energy into chemical energy using photoelectrochemical cells is an interesting strategy to store energy. Photoelectrochemical cells are made up of semiconductor photoelectrodes that absorb light with energy equal or higher than the bandgap energy of the semiconductor to generate reactive charges (electrons and holes) on the surface of the photoelectrodes, which can promote the oxidation and reduction reactions of water to form H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>, respectively. In this dissertation, four photoelectrodes of *g*-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, *g*-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Cu1%, *g*-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Cu5%, and Cu<sub>2</sub>O/CuO were prepared in order to develop a photoelectrochemical cell for spontaneous water splitting into H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>. The X-ray diffraction patterns confirmed the presence of *g*-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and Cu<sub>2</sub>O/CuO phases in the photoelectrodes. The SEM images showed that the materials based on *g*-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> have sponge-like morphology, whereas the Cu<sub>2</sub>O/CuO heterojunction is formed by nanoparticles with undefined shapes. Diffuse reflectance measurements showed that coupling *g*-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and Cu<sub>2</sub>O/CuO results in a significant improvement in optical absorption of the photoelectrodes. Surface area measurements indicated that the nanomaterials based on *g*-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> have high surface areas ( $\sim 100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), while the specific area for the Cu<sub>2</sub>O/CuO heterojunction was  $17 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . The temperature programmed reduction results evidenced the formation of the heterojunctions. The photoelectrochemical assays of O<sub>2</sub> production from water using visible light indicated that at anodic potentials, only the photoanode *g*-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> was stable showing a photocurrent density of  $16 \mu\text{A cm}^{-2}$ , which corresponds to a light conversion efficiency of 0.014%. At cathodic potentials, the higher photocurrent density ( $60 \mu\text{A cm}^{-2}$ ) was obtained for the Cu<sub>2</sub>O/CuO photoelectrode. The light conversion efficiency of the Cu<sub>2</sub>O/CuO photocathode was 0.029%. Based on the obtained data, a p-n photoelectrochemical cell was constructed using the Cu<sub>2</sub>O/CuO heterojunction as the photocathode and *g*-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> as the photoanode. This photocell generated a photocurrent density *in operando* of  $0.62 \mu\text{A cm}^{-2}$  and photovoltage of 0.62 V. The light conversion efficiency of the photocell was 0.004% under visible light irradiation. Despite the low efficiency obtained for the p-n photocell, it is expected that this dissertation may serve of inspiration for the development of new photoelectrochemical devices for water splitting into H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> using visible light.

Keywords: Photoelectrochemical cells. Water splitting. Hydrogen. Photoanode. Photocathode.

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>11</b>
1.1 Fundamentos de Clivagem Fotoquímica da Água.....	12
1.2. Tipos de processos usados na clivagem da água por radiação eletromagnética.....	13
1.3. Requisitos Necessários para Clivagem Fotoeletroquímica da Água .....	14
1.4. Tipos de células fotoeletroquímicas usadas na clivagem da água.....	15
1.5. Fotoanodos usados na clivagem da água.....	17
1.6. Fotocatodos usados na clivagem da água .....	18
1.7. Eficiência de Células Fotoeletroquímicas .....	20
 <b>2. OBJETIVOS .....</b>	 <b>22</b>
2.1 Geral .....	22
2.2. Objetivos específicos.....	22
 <b>3. REVISÃO DE LITERATURA.....</b>	 <b>23</b>
3.1 Fotoanodos à base de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ .....	23
3.2. Fotocatodos à base da heterojunção $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ .....	33
 <b>4. MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	 <b>37</b>
4.1 Síntese do $g\text{-C}_3\text{N}_4$ .....	37
4.2. Síntese da heterojunção $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ .....	37
4.3. Síntese de nanojunções p-n de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}/g\text{-C}_3\text{N}_4$ .....	38
4.4. Caracterização dos materiais sintetizados .....	38
4.5. Preparação dos fotoeletrodos.....	39
4.6. Testes fotoeletroquímicos.....	39
 <b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	 <b>41</b>
5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Fluorescência de raios X .....	41
5.1. Difratometria de raios X.....	43
5.2. Reflectância Difusa.....	44
5.3. Redução a temperatura programada .....	46

5.4. Área Específica.....	47
5.5. Testes fotoeletroquímicos.....	49
5.5.1. Testes dos fotoeletrodos como fotoanodos.....	49
5.5.2. Testes dos fotoeletrodos como fotocatodos.....	53
5.5.3. Clivagem da água usando uma célula fotoeletroquímica p-n.....	55
 <b>6. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....</b>	<b>58</b>
 <b>7. PERSPECTIVAS FUTURAS.....</b>	<b>59</b>
 <b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>60</b>

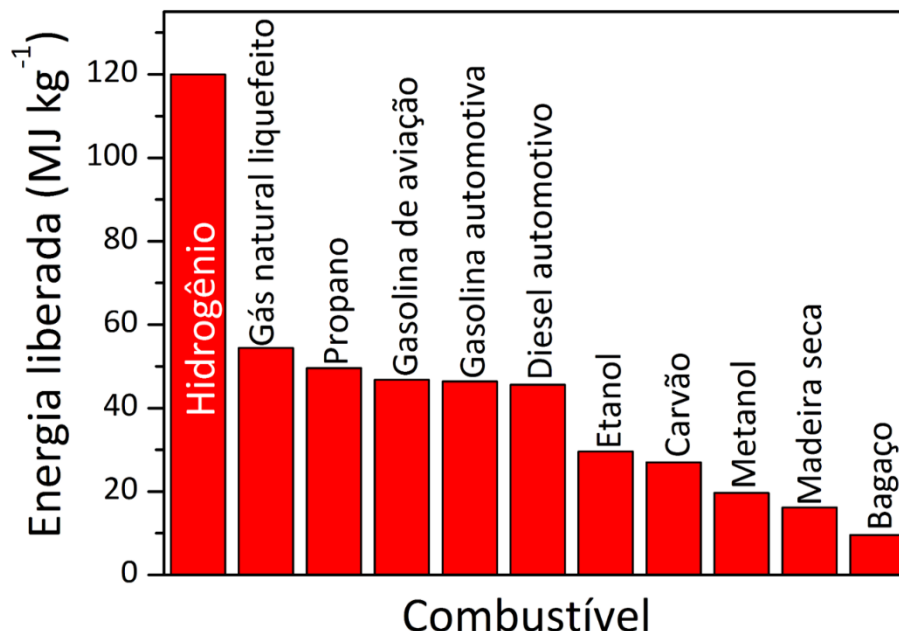
## 1. INTRODUÇÃO

De acordo com a U.S. Energy Information Administration (EIA, 2015), o consumo global de energia em 2014 foi equivalente a 16,6 TW e projeções indicam que o consumo de energia deve no mínimo dobrar até 2050. Atualmente, aproximadamente 83% da energia consumida no mundo é derivada de combustíveis derivados de carbono (*e.g.*, petróleo, gás natural e carvão) (EIA, 2015). Um dos grandes problemas em utilizar uma matriz energética baseada em combustíveis fósseis (não-renováveis) é que a queima daqueles combustíveis resulta em altas taxas de emissão de CO<sub>2</sub>, que é um dos principais causadores do efeito estufa no planeta.

Diante de um contexto com tantos problemas inerentes ao modelo energético atual, baseado em energias não renováveis, faz-se necessário o desenvolvimento de fontes alternativas para geração de energia renovável e ambientalmente sustentável. Dentre as fontes alternativas de energia renovável existentes, a fotovoltaica (energia gerada a partir de radiação solar), é bastante promissora devido à grande quantidade de energia solar que chega a superfície da Terra de forma gratuita. Entretanto, para que esta tecnologia seja competitiva em relação às fontes de energias convencionais é necessário que a maior parte da energia solar que chega à superfície da Terra seja estocada. Uma tecnologia muito interessante para armazenar energia baseia-se na conversão de energia solar em energia química (combustíveis). Nesse sentido, a conversão de energia solar em combustível H<sub>2</sub> usando água como substrato tem sido bastante estudada nos últimos anos (Chen *et al.*, 2012; Osterloh, 2013; Hisatomi *et al.*, 2014; Wang, G. *et al.*, 2014; Chen *et al.*, 2016).

O hidrogênio é um combustível que desempenhará um papel importante na sociedade sustentável porque ele é armazenável, transportável e quando queimado produz apenas água como subproduto (Dutta, 2014). Além disso, o hidrogênio é o combustível que libera a maior quantidade de energia por massa da molécula (Figura 1) (Ni *et al.*, 2006).

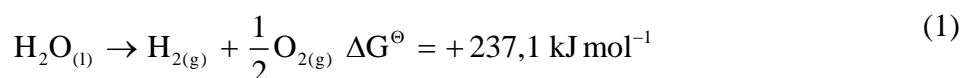
**Figura 1 – Energia liberada por diferentes combustíveis.**



Fonte: Adaptado de Ni *et al.* (2006).

### 1.1 Fundamentos de Clivagem Fotoquímica da Água

A clivagem da água em H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> é representada pela Equação 1:

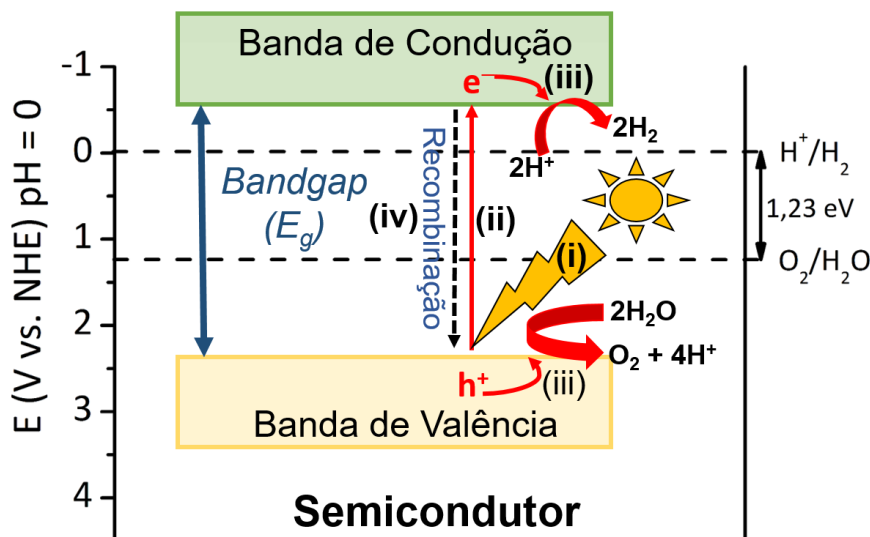


Notoriamente, a clivagem da água não é um processo que ocorre de forma espontânea ( $\Delta G^\ominus = +237,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Desse modo, para que a clivagem da água em H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> ocorra é necessário o uso de materiais semicondutores (sólidos cristalinos de condutividade elétrica intermediária entre os condutores e os isolantes) como coletores de luz. O fundamento para clivagem da água assistida por semicondutores consiste de quatro etapas principais (Figura 2): (i) absorção de luz por um semicondutor com (ii) concomitante geração de buracos eletrônicos (h<sup>+</sup>) na banda de valência (BV) e elétrons (e<sup>-</sup>) na banda de condução (BC). Entretanto, para que ocorra a geração de cargas no semicondutor a energia da radiação incidente deve ser maior ou igual a diferença entre a energia dos níveis das bandas de valência e de condução, conhecida como energia de *bandgap* (E<sub>g</sub>). (iii) Uma vez que pares e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup> são gerados e separados, eles podem migrar



para a superfície do semicondutor para promover as reações químicas de oxidação ou redução da água. (iv) Por outro lado, se a transferência de carga para a solução é lenta, os elétrons fotoexcitados podem se recombinar com os buracos da banda de valência, resultando na perda de

**Figura 2 – Representação esquemática de uma partícula de um semicondutor.**



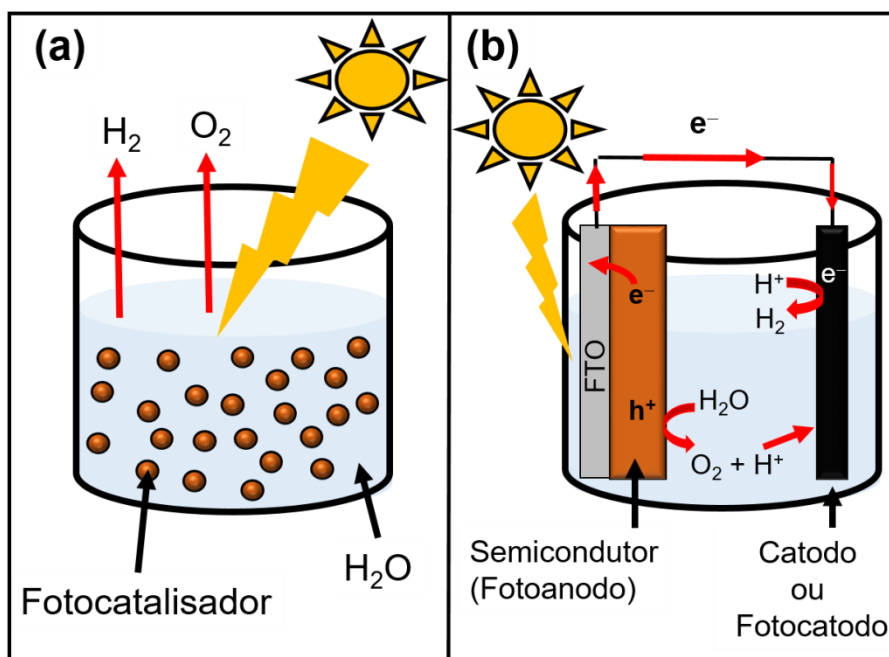
eficiência do semicondutor. Além disso, considerando que apenas 4% da luz solar são devidos à radiação UV e cerca de 50% devidos à luz visível, torna-se evidente a necessidade de se desenvolver novos materiais que possam absorver a maior parte da radiação que chega à superfície da Terra, *i.e.*, radiação visível (Li e Wu, 2015).

## 1.2. Tipos de processos usados na clivagem da água por radiação eletromagnética

A clivagem da água em  $\text{H}_2$  e  $\text{O}_2$  pode ser realizada através de processos fotocatalíticos ou fotoeletroquímicos. No processo fotocatalítico, as nanopartículas do fotocatalisador estão suspensas em solução aquosa (Figura 3a) e a quantidade de  $\text{H}_2$  e  $\text{O}_2$  produzida é determinada por cromatografia gasosa. No processo fotoeletroquímico, o fotoeletrodo (eletrodo de trabalho) é feito de um semicondutor suportado sobre um substrato condutor (*e.g.*, ITO - *Indium Tin Oxide*, ou FTO - *Fluorine doped Tin Oxide*) (Figura 3b). Semicondutores do tipo n são usados como fotoanodos e semicondutores do tipo p são usados como fotocátodos. Diferentemente do processo fotocatalítico, as reações de redução e oxidação ocorrem em eletrodos diferentes. Por exemplo, em uma

célula fotoeletroquímica que usa um fotoanodo semiconductor do tipo n para a clivagem da água, hidrogênio é produzido no catodo, enquanto oxigênio é gerado na superfície do fotoanodo. Por isso, os gases produzidos no processo fotoeletroquímico têm a vantagem de ser mais facilmente separados que no sistema fotocatalítico (Li e Wu, 2015).

**Figura 3 – Diferentes processos usados na clivagem da água: (a) fotocatalítico e (b) fotoeletroquímico.**



### 1.3. Requisitos Necessários para Clivagem Fotoeletroquímica da Água

Para a construção de dispositivos fotoeletroquímicos eficientes é necessário que os fotoeletrodos semicondutores atendam às seguintes exigências (Li e Wu, 2015):

- (i) **Energia de *bandgap* na região do espectro visível.** O semicondutor deve ter pequena energia de *bandgap* para absorver uma maior parte da radiação solar e assim ter uma alta eficiência de conversão de luz solar em H<sub>2</sub>. A energia mínima necessária para promover a clivagem fotocatalítica da água é 1,23 V à 25 °C. Por isso, o semicondutor deve ter energia de *bandgap* mínima de 1,23 eV.
- (ii) **Posição das bandas de valência e condução adequadas.** A energia da banda de condução do semicondutor deve ser mais negativa que o potencial do par redox H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub> (0 V vs. NHE - *normal hydrogen electrode*) em pH 0

para a produção de  $H_2$  ocorrer. Por outro lado, a energia da banda de valência do semicondutor deve ser mais positiva que o potencial do par redox  $H_2O/O_2$  (1,23 eV vs. NHE) para a evolução de  $O_2$  ocorrer.

- (iii) **Alta mobilidade das cargas fotogeradas e grandes comprimentos de difusão dos carreadores de cargas.** A recombinação dos pares  $e^-/h^+$  fotogerados é o responsável pelas principais perdas de eficiência de conversão solar dos semicondutores. Aumentando a mobilidade e o comprimento de difusão das cargas fotogeradas deve diminuir as taxas de recombinação.
- (iv) **Boa estabilidade.** O semicondutor deve ser quimicamente, eletroquimicamente e fotoeletroquimicamente estável no eletrólito.
- (v) **Alta atividade catalítica.** O fotoanodo e o fotocatodo deve ter boa atividade catalítica para oxidar e reduzir a água, respectivamente, para reduzir os sobrepotenciais cinéticos.
- (vi) **Sustentabilidade e baixo custo.** Os materiais utilizados para fabricar os fotoeletrodos devem ser baratos, abundantes e fáceis de sintetizar para ter aplicação prática.

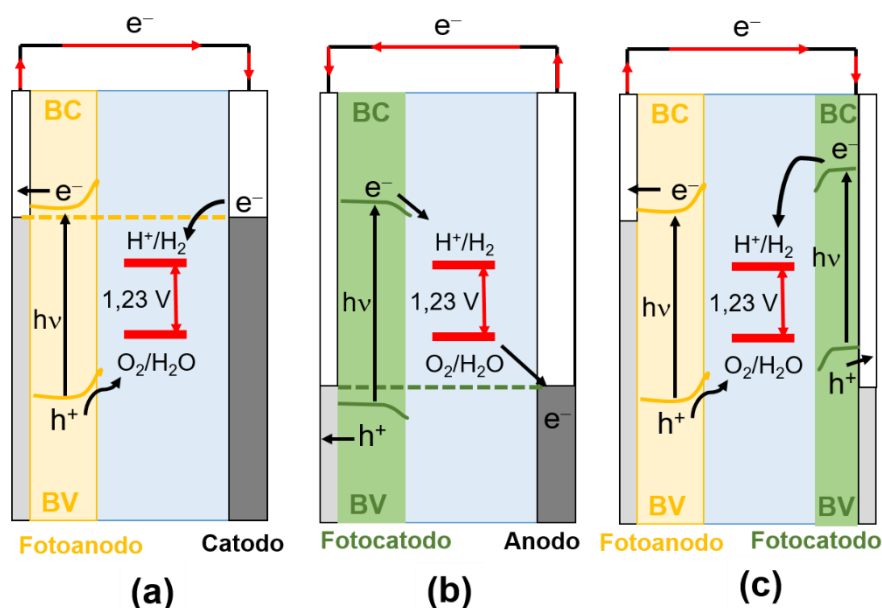
#### 1.4. Tipos de células fotoeletroquímicas usadas na clivagem da água

A configuração básica de uma célula fotoeletroquímica para clivagem da água em  $H_2$  e  $O_2$  é formada por dois eletrodos imersos em um eletrólito aquoso, onde um ou ambos os eletrodos são fotoativos (Figura 4) (Bak *et al.*, 2002; Minggu *et al.*, 2010). A célula fotoeletroquímica pode ser construída a partir de um semicondutor do tipo n (fotoanodo) ou do tipo p (fotocatodo), em um dispositivo com um único semicondutor (esquema conhecido como S2) (Figura 4a,b), ou a partir da combinação de um fotoanodo e um fotocatodo para formar uma célula fotoeletroquímica p-n (esquema D4 – dispositivo com dois semicondutores) (Figura 4c).

Quando o fotoeletrodo é formado por um fotoanodo (Figura 4a), os transportadores de cargas minoritários (buracos) migram para a superfície do fotoeletrodo iluminado onde eles participam da reação de evolução de  $O_2$  através da oxidação da água ou de íons hidróxidos. Os elétrons fotogerados migram para o substrato semicondutor e então vão em direção ao eletrodo metálico (catodo), onde eles

reduzem os íons  $H^+$  ou água para produzir  $H_2$ . A separação das cargas fotogeradas é realizada pelo campo elétrico criado na região de cargas espaciais na superfície do eletrodo, que é estabelecida pelo alinhamento energético do nível de Fermi do semiconductor e o potencial eletroquímico da solução. Desse modo, o efeito da absorção de luz é: (i) a presença de um excesso na concentração de buracos eletrônicos na superfície do fotoanodo com potencial estabelecido pelo topo da banda de valência do semiconductor e (ii) um aumento na concentração de elétrons na superfície do catodo metálico com energia igual ao nível de

**Figura 4 – Diferentes configurações de células fotoeletroquímicas.**



Fonte: Adaptado de Hisatomi *et al.* (2014).

Fermi do metal. Aqueles transportadores de cargas deve ter potencial químico suficiente para promover as reações de redução e oxidação da água, cujos potenciais termodinâmicos são separados por 1,23 eV. No caso de uma célula fotoeletroquímica composta de um fotocatodo (Figura 4b), elétrons fotogerados migram para a superfície do eletrodo e reduzem íons  $H^+$  a  $H_2$ , enquanto os buracos migram na direção do substrato semiconductor. Para a reação de evolução de  $H_2$  ocorrer, a borda da banda de condução do fotocatodo deve ser mais negativa que o potencial de evolução de  $H_2$  ( $E_{H^+/H_2}^\ominus = 0 \text{ V vs. NHE}$ ). Como as reações na célula fotoeletroquímica são realizadas pelos carreadores de cargas minoritários ( $h^+$  no fotoanodo e  $e^-$  no fotocatodo), o potencial dos elétrons no contra-eletrodo é igual ao nível de Fermi do semiconductor sob

iluminação. Alternativamente, um fotoanodo e um fotocátodo podem ser combinados (Figura 4c) em vez de usar um único fotoeletrodo e um contra-eletrodo para formar um tipo de célula conhecida como p-n ((Hisatomi *et al.*, 2014). Nas células p-n, dois fótons devem ser absorvidos (um em cada eletrodo) para produzir um par  $e^-/h^+$  disponível para as reações na célula. Este par  $e^-/h^+$  consiste de buracos minoritários e elétrons minoritários fotogerados nos fotoeletródos do tipo n e tipo p, respectivamente. A sua energia potencial é maior que aquela disponível a partir da absorção de um fóton. Os elétrons e buracos majoritários se recombinaem nos contatos ôhmicos. Uma importante vantagem das células p-n é que ela permite utilizar semicondutores com energias de *bandgap* menores. Como o máximo de fotocorrente obtida a partir da luz solar aumenta rapidamente com a diminuição da energia de *bandgap* do semicondutor (Li e Wu, 2015), maiores eficiências de conversão de energia podem ser obtidas (Nozik, 1978).

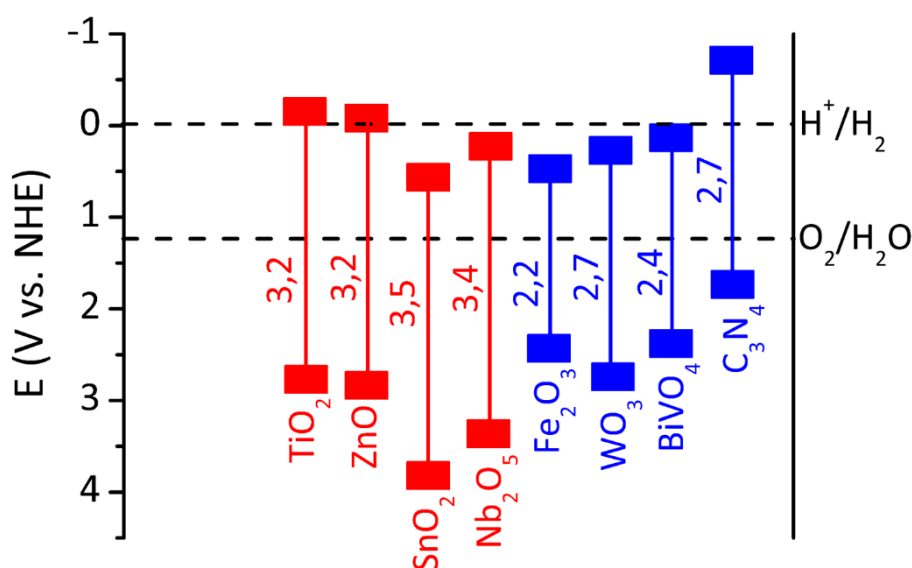
### 1.5. Fotoanodos usados na clivagem da água

Desde o estudo pioneiro de Fujishima e Honda (Fujishima e Honda, 1972) sobre a clivagem da água por radiação UV em presença de  $\text{TiO}_2$ , vários estudos têm sido focados na síntese e modificação do  $\text{TiO}_2$  (Sakthivel e Kisch, 2003; Mor *et al.*, 2006; El Ruby Mohamed e Rohani, 2011; Salvador, 2011; Tada *et al.*, 2011; Wang *et al.*, 2011; Yu e Zhang, 2015). Entretanto, a aplicação de  $\text{TiO}_2$  como fotoanodo em células fotoeletroquímicas é limitada devido a sua grande energia de *bandgap* ( $E_g = 3,2$  eV) (Chen *et al.*, 2016). Outros semicondutores do tipo n como ZnO (Wolcott *et al.*, 2009; Yang *et al.*, 2009; Hernández *et al.*, 2014; Wang, T. *et al.*, 2015) e  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (Cui *et al.*, 2015) também tem sido utilizados como fotoanodos em células fotoeletroquímicas. Entretanto, assim como o  $\text{TiO}_2$ , a grande energia de *bandgap* daqueles semicondutores limita a eficiência daqueles materiais para conversão de energia solar. Por isso, o desenvolvimento de semicondutores capazes de absorver luz visível tem sido tema de intensa investigação nos últimos anos.

Entre os fotoanodos capazes de absorver luz visível, o  $\text{WO}_3$  (Wang *et al.*, 2000; Cole *et al.*, 2008; Balandeh *et al.*, 2015; Zhang, J. *et al.*, 2015; Zhang, T. *et al.*, 2015),  $\text{BiVO}_4$  (Park *et al.*, 2013; Kim, J. H. *et al.*, 2015; Kim, T. W. *et al.*, 2015; Singh *et al.*, 2015) e  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (Sivula *et al.*, 2010; Sivula *et al.*, 2011; Yu *et al.*, 2015; Zandi e Hamann, 2015) têm sido os mais estudados para a clivagem da água.

Mais recentemente, o  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  tem sido testado na reação de clivagem da água (Bu *et al.*, 2016; Xie *et al.*, 2016). O  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  tem grande estabilidade química em uma ampla faixa de pH, o nível de energia da banda de valência e de condução são adequados para produção de  $\text{O}_2$  e  $\text{H}_2$  a partir da água (Figura 5) e possui energia de *bandgap* ( $E_g = 2,7 \text{ eV}$ ) (Patnaik *et al.*, 2016) que o permite ser ativado com luz visível. Entretanto, a rápida recombinação dos pares  $e^-/h^+$  fotogerados é o principal problema que limita o uso do  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  como fotoanodo em células fotoeletroquímicas.

**Figura 5 – Diagrama de energia de alguns fotoanodos usados na clivagem da água.**



### 1.6. Fotocatodos usados na clivagem da água

Diferentes óxidos metálicos semicondutores como  $\text{Cu}_2\text{O}$  (De Jongh *et al.*, 1999; Nian *et al.*, 2008; Dubale *et al.*, 2015; Morales-Guio *et al.*, 2015; Luo *et al.*, 2016),  $\text{CuO}$  (Zhang e Wang, 2012; Masudy-Panah *et al.*, 2016),  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  (Matsumoto *et al.*, 1988; Cao *et al.*, 2011),  $\text{CuFeO}_2$  (Prévot *et al.*, 2015) e  $\text{LaFeO}_3$  tem vacâncias catiônicas que conferem a eles condutividade do tipo p e por isso, eles têm sido investigados como fotocatodos. Além dos óxidos metálicos semicondutores, outros materiais como  $\text{InP}$  (Gao *et al.*, 2014),  $\text{GaP}$  (Malizia *et al.*, 2014),  $\text{GaInP}$  (Khaselev e Turner, 1998) e  $\text{p-Si}$  (Oh *et al.*, 2012; Sim *et al.*, 2013) tem sido também estudados (Huang *et al.*, 2015). Entre aqueles fotocatodos, o  $\text{Cu}_2\text{O}$  e o  $\text{CuO}$  têm sido mais amplamente investigados por causa de suas abundâncias, alta absorção óptica e bom



transporte de cargas.  $\text{Cu}_2\text{O}$  é um semiconductor com energia de *bandgap* direto ( $E_g = 2,1$  eV) enquanto o  $\text{CuO}$  tem energia de bandgap de 1,5 eV o que permite eles absorverem uma quantidade significativa de radiação solar.

### 1.7. Eficiência de Células Fotoeletroquímicas

Com o objetivo de comparar a boa atividades dos semicondutores encontrados na literatura, podemos utilizar a eficiência de conversão de luz solar em hidrogênio (STH, do inglês *solar-to-hydrogen conversion efficiency*) (Equação 2), esta é utilizada como a eficiência de referência (Chen *et al.*, 2010). A eficiência STH é definida como a quantidade de energia química produzida dividido pela quantidade energia solar incidente. A energia química produzida é a velocidade de produção de  $\text{H}_2$  ( $\text{mmol H}_2 \text{ s}^{-1}$ ) multiplicada pela variação da energia livre de Gibbs por mol de  $\text{H}_2$  (à  $25^\circ\text{C}$ ,  $\Delta G^\ominus = 237 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). A energia solar de entrada é a densidade de potência da radiação incidente ( $P_{\text{total}}$ ,  $\text{mW cm}^{-2}$ ) multiplicada pela área do do eletrodo ( $\text{cm}^2$ ) iluminado. Para calcular a energia química produzida em uma célula fotoeletroquímica, há duas maneiras geralmente aceitas: (i) determinar a quantidade de  $\text{H}_2$  formado por cromatografia gasosa ou (ii) determinar a densidade de corrente ( $J$ ,  $\text{mA cm}^{-2}$ ) em condições de curto-circuito (potencial zero) gerada pela célula através de medidas de corrente em função do potencial (Equação 3).

$$\text{STH} = \left[ \frac{(\text{mmol H}_2 \text{ s}^{-1}) \times (237 \text{ kJ mol}^{-1})}{P_{\text{total}} (\text{mW cm}^{-2}) \times \text{Área} (\text{cm}^2)} \right]_{\text{AM1.5 G}} \quad (2)$$

$$\text{STH} = \left[ \frac{|J (\text{mA cm}^{-2})| \times (1,23 \text{ V}) \times \eta_F}{P_{\text{total}} (\text{mW cm}^{-2})} \right]_{\text{AM1.5 G}} \quad (3)$$

Onde 1,23 V é o potencial termodinâmico para clivagem da água à  $25^\circ\text{C}$  e  $\eta_F$  é a eficiência faradaica de produção de  $\text{H}_2$ . É importante ressaltar que as equações (2) e (3) são válidas apenas se a estequiometria de  $\text{H}_2$  e  $\text{O}_2$  é confirmada na ausência de agentes de sacrifício.

Para medidas realizadas com um fotoanodo ou fotocatodo em uma configuração com três eletrodos, o produto do potencial vezes a fotocorrente poderia ser

considerado como uma eficiência de conversão solar da semi-célula (HC-STH – do inglês *half-cell solar-to-hydrogen efficiency*). Assim, a eficiência de energia solar do fotoanodo e do fotocátodo podem ser estimadas de acordo com as equações (4) e (5), respectivamente (Hisatomi *et al.*, 2014):

$$\text{HC-STH} = \left[ \frac{|J(\text{mA cm}^{-2})| \times (E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}(\text{V}) - E_{\text{ERH}}(\text{V}))}{P_{\text{total}}(\text{mW cm}^{-2})} \right]_{\text{AM1.5 G}} \quad (\text{para fotoanodos}) \quad (4)$$

$$\text{HC-STH} = \left[ \frac{|J(\text{mA cm}^{-2})| \times (E_{\text{ERH}}(\text{V}) - E_{\text{H}^+/\text{H}_2}(\text{V}))}{P_{\text{total}}(\text{mW cm}^{-2})} \right]_{\text{AM1.5 G}} \quad (\text{para fotocátodos}) \quad (5)$$

Onde  $E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}$  e  $E_{\text{H}^+/\text{H}_2}$  são os potenciais termodinâmicos de evolução de  $\text{O}_2$  (+1,23 V vs. ERH) e  $\text{H}_2$  (0 V vs. ERH), respectivamente.

## 1.8. Motivação

A clivagem da água em células fotoeletroquímicas tem sido amplamente estudada nos últimos anos com o objetivo de desenvolver células fotoeletroquímicas com alta eficiência para conversão de energia solar em combustíveis (Chen *et al.*, 2012; Osterloh, 2013; Xing *et al.*, 2013; Hisatomi *et al.*, 2014; Peter e Upul Wijayantha, 2014; Wang, G. *et al.*, 2014; Li e Wu, 2015; Chen *et al.*, 2016). Com base na variação da energia livre de Gibbs ( $\Delta G^\ominus = 237,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) e nas barreiras cinéticas associadas com as reações de evolução de  $\text{O}_2$  e  $\text{H}_2$ , cerca de 1,8–2,0 V de fotovoltagem são necessários para a clivagem da água ocorrer de forma espontânea (Walter *et al.*, 2010).

Em princípio, estes potenciais poderiam ser obtidos a partir da iluminação de um semicondutor com bandas de valência e de condução apropriadas para clivagem da água. Esta reação envolve o uso de um único semicondutor que absorve dois fótons (S2) para gerar uma molécula de  $\text{H}_2$  (Gurudayal *et al.*, 2015). Entretanto, desenvolver uma célula fotoeletroquímica do tipo S2 com um semicondutor que possui níveis de energia da banda de valência e de condução adequados e que gera pares  $e^-/h^+$  com alta fotovoltagem para promover a clivagem da água não é uma tarefa fácil. Aumentar a energia de *bandgap* do semicondutor para gerar maiores fotovoltagens resulta na

diminuição da absorção de energia solar e consequentemente da fotocorrente gerada. As limitações energéticas juntamente com o problema da estabilidade em meio aquoso resultam em dispositivos com baixa eficiência para conversão solar. Uma estratégia mais promissora consiste em usar um sistema com dois semicondutores que utiliza um total de quatro fótons (D4) para produzir uma molécula de  $H_2$  a partir da clivagem da água. Este dispositivo fotoeletroquímico é formado por um semicondutor do tipo n (fotoanodo) e um semicondutor do tipo p (fotocatodo). Como um fotoeletrodo tem a vantagem da junção semicondutor-líquido para separar as cargas fotogeradas, esta configuração minimiza o número de junções usadas e consequentemente a complexidade e o custo do dispositivo é reduzido (Bornoz *et al.*, 2014). Nesta configuração, o fotoanodo realiza a oxidação da água enquanto o fotocatodo reduz os íons  $H^+$  da água em  $H_2$ .

Com base nisso, nesta dissertação foram desenvolvidos dispositivos fotoeletroquímicos à base de  $g-C_3N_4$  puro ou dopado com diferentes teores de  $CuO/Cu_2O$  como fotoanodo e  $CuO/Cu_2O$  como fotocatodo. Considerando as energias de *bandgap* do  $g-C_3N_4$  ( $E_g = 2,7$  eV) e do  $CuO$  ( $E_g = 1,5$  eV) ou  $Cu_2O$  ( $E_g = 2,0$  eV) é possível construir dispositivos fotoeletroquímicos com eficiência teórica de 5% usando materiais abundantes e de custo relativamente baixo (Prévot e Sivula, 2013). Até onde vai o nosso conhecimento, esta é a primeira vez que a combinação de semicondutores à base  $g-C_3N_4$  e  $Cu_2O/CuO$  em dispositivos fotoeletroquímicos do tipo p-n é investigada para clivagem total da água em  $O_2$  e  $H_2$ .

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 GERAL

Desenvolver um dispositivo fotoeletroquímico usando  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  como fotoanodo e  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$  como fotocatodo para clivagem total da molécula da água em  $\text{H}_2$  e  $\text{O}_2$ , usando radiação visível.

### 2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Sintetizar fotoanodos à base de  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  puro e contendo 1 e 5% em massa de  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ .
- ✓ Sintetizar fotocatodos à base de  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ .
- ✓ Caracterizar os materiais sintetizados.
- ✓ Avaliar a eficiência dos fotoanodo e do fotocatodo para conversão de luz em energia química.
- ✓ Avaliar a eficiência dos dispositivos fotoeletroquímicos.

### 3. REVISÃO DE LITERATURA

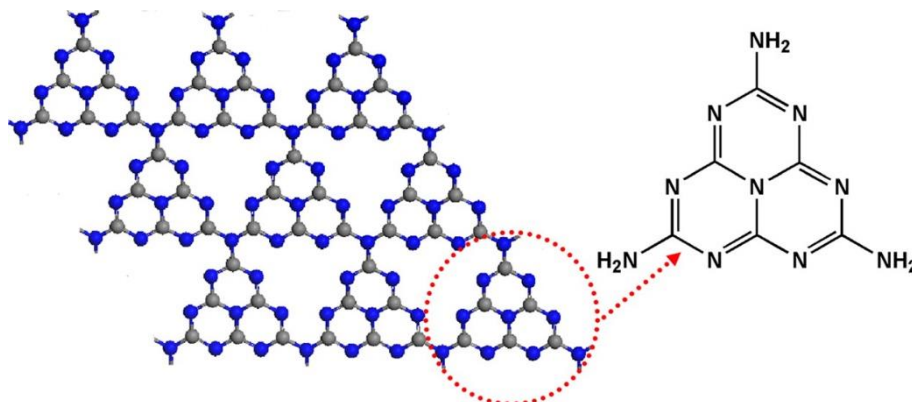
Nesta revisão da literatura será descrito o estado da arte sobre o uso de  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  como fotoanodo e da heterojunção  $\text{CuO/Cu}_2\text{O}$  como fotocátodo.

#### 3.1 Fotoanodos à base de $g\text{-C}_3\text{N}_4$

Desde o estudo pioneiro sobre o uso do semicondutor polimérico nitreto de carbono grafítico ( $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ) em processos de clivagem fotocatalítica da água induzida por luz visível (Wang *et al.*, 2009) vários estudos têm sido desenvolvidos na tentativa de melhorar as propriedades fotoquímicas do  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  (Cao e Yu, 2014; Dong *et al.*, 2014; Ye *et al.*, 2015; Yin *et al.*, 2015; Patnaik *et al.*, 2016). O  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  é considerado o alótropo mais estável entre os vários nitretos de carbono em condições ambientes. A estrutura proposta para o  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  consiste de uma estrutura bidimensional de tri-s-triazina conectadas via aminas terciárias (Figura 6), o que faz com que o  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  tenha alta estabilidade térmica (até 600 °C em atmosfera de ar) e química contra ácidos, bases e solventes orgânicos (Wang *et al.*, 2012). O  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  tem um *bandgap* óptico de 2,7 eV o que permite que ele seja ativado por luz visível. Além disso ele possui os níveis de energias das bandas de condução e de valência adequados para a clivagem da água em  $\text{H}_2$  e  $\text{O}_2$  (Wang *et al.*, 2009). Entretanto, o  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  tem a desvantagem de sofrer com a rápida recombinação dos pares  $e^-/h^+$  fotogerados, baixa área específica e baixa eficiência de conversão de luz visível (Yin *et al.*, 2015).

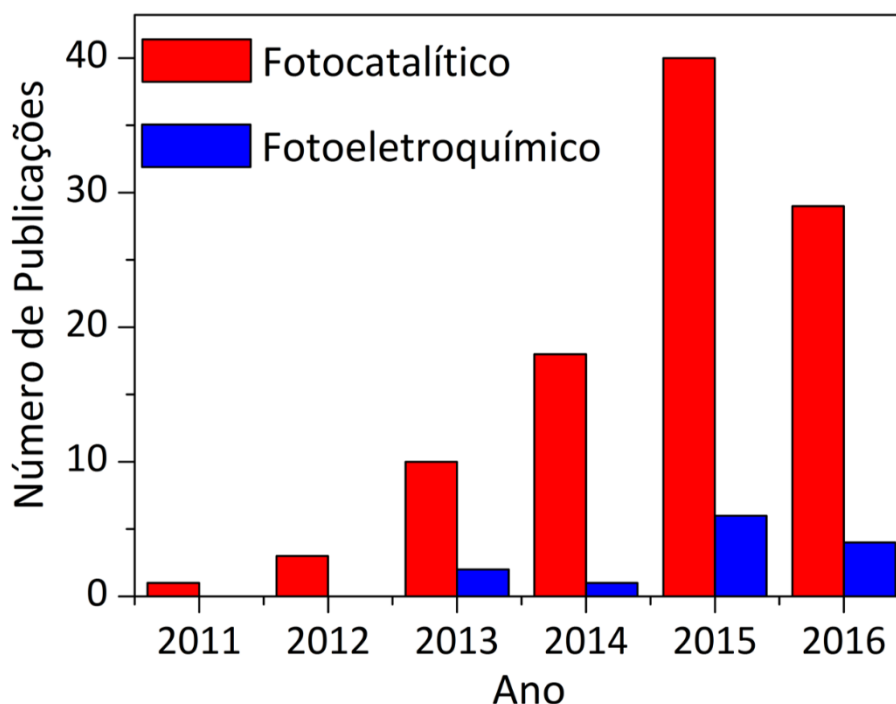
Em uma busca na base de dados Scopus usando as palavras-chave “ $\text{C}_3\text{N}_4$  photocatalytic water splitting” e “ $\text{C}_3\text{N}_4$  photoelectrochemical water splitting” encontraram-se 101 entradas para o uso de  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  em processo fotocatalítico e apenas 13 entradas para o processo fotoeletroquímico de clivagem da água (Figura 7). Estes dados mostram que estudos envolvendo o  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  em processos fotocatalíticos de clivagem da água têm sido muito mais estudados que os processos fotoeletroquímicos. Além disso, nos últimos anos observa-se um aumento gradativo no número de trabalhos envolvendo o uso do  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  tanto em processos fotocatalíticos quanto em processos fotoeletroquímicos (Figura 7), o que reflete um aumento no interesse da comunidade científica por esse semicondutor polimérico.

**Figura 6 – Estrutura bidimensional do  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ . Esferas azuis = átomos de nitrogênio e esferas cinzas = átomos de carbono.**



Fonte: Reproduzido com permissão de (Cao e Yu, 2014). Copyright © 2014, American Chemical Society.

**Figura 7 – Número de publicações sobre o uso do  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  em processos fotocatalíticos e fotoeletroquímicos de clivagem da água.**



Fonte: Scopus. Acesso em 25/07/2016.

Esta revisão do estado da arte envolvendo o uso do  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  em processos de clivagem da água será focada apenas nos trabalhos envolvendo a clivagem fotoeletroquímica da água, uma vez que os processos fotocatalíticos não são objeto de estudo nesta dissertação. Embora o número de trabalhos sobre a clivagem



fotoeletroquímica da água por fotoeletrodos à base de  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  como objetivo primário da pesquisa seja pequeno, foi verificado que na literatura existem vários dados de cronoamperometria que podem também ser utilizados como um guia para comparação das densidades de fotocorrente dos diferentes fotoanodos à base de  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ . Os resultados obtidos são sumarizados na Tabela 1.

Observa-se na Tabela 1 que as densidades de fotocorrente obtidas com o  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  são muito baixas. Mesmo em altos valores de potenciais aplicados (1 V vs. Ag/AgCl) o máximo de fotocorrente obtida foi de  $50 \mu\text{A cm}^{-2}$  (Bu *et al.*, 2016). As baixas fotocorrentes obtidas com o  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  puro são principalmente devido à sua relativamente grande energia de *bandgap* que limita a absorção de luz visível e a baixa mobilidade das cargas fotogeradas resulta na perda de eficiência devido à recombinação dos pares  $e^-/h^+$ . Na tentativa de minimizar aqueles problemas vários estudos têm usado a estratégia de acoplar o  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  com outros materiais semicondutores como ZnO (Wang, J. *et al.*, 2014; Kuang *et al.*, 2015; Xiao *et al.*, 2015),  $\text{TiO}_2$  (Dai *et al.*, 2014),  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (Theerthagiri *et al.*, 2014),  $\text{SnO}_2$  (Li, K., Zeng, X., *et al.*, 2016),  $\text{WO}_3$  (Li, J. *et al.*, 2016),  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  (Li, J. *et al.*, 2016),  $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$  (Liu, C. *et al.*, 2015),  $\text{BiOCl}$  (Li, Q. *et al.*, 2015),  $\text{BiIO}_4$  (Tian *et al.*, 2014) e  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  (Chai *et al.*, 2015). Entre aquelas diferentes heterojunções, a combinação de  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{ZnO}$  tem exibido a maior densidade de fotocorrente ( $250 \mu\text{A cm}^{-2}$  em 0,4 V vs. Ag/AgCl) (Wang, J. *et al.*, 2014).

Outra estratégia que tem sido usada para melhorar a fotocorrente do  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  consiste em acoplá-lo com materiais carbonáceos como pontos quânticos de carbono (Jian *et al.*, 2016; Li, K., Su, F. Y., *et al.*, 2016; Zhang *et al.*, 2016), grafeno (Hou *et al.*, 2013; Li, H. *et al.*, 2015; Hou *et al.*, 2016), óxido de grafeno (Hu *et al.*, 2014), nanotubos de carbono (Pawar *et al.*, 2015; Zhong *et al.*, 2015) e  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  (Dong *et al.*, 2013). Entre os materiais carbonáceos, os melhores resultados foram obtidos com  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{nanotubos de carbono}/\text{Au}$  ( $400 \mu\text{A cm}^{-2}$ ) (Pawar *et al.*, 2015) e  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  deficiente em N/grafeno dopado com N/NiFe ( $162,3 \mu\text{A cm}^{-2}$  em 1,4 V vs. RHE – *reversible hydrogen electrode*) (Hou *et al.*, 2016). Entretanto, cabe destacar que o metal nobre (Au) e o catalisador para evolução de oxigênio usados nas heterojunções  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{material carbonáceo}$  deve também contribuir para o aumento da densidade de fotocorrente.

O  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  tem também sido acoplado com sulfetos metálicos como NiS (Chen *et al.*, 2014; Lu *et al.*, 2015),  $\text{SnS}_2$  (Liu *et al.*, 2016),  $\text{MoS}_2$  (Li *et al.*, 2014; Ye *et al.*, 2016), CdS (Liu, H., Jin, Z. e Xu, Z., 2015; Li, Z. *et al.*, 2016) e  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  (Liu, H., Jin, Z., Xu, Z., *et al.*, 2015). Entretanto, as maiores densidades de fotocorrente foram obtidas com o acoplamento de  $\text{MoS}_2$  ( $120 \mu\text{A cm}^{-2}$  em 0,5 V *vs.* Ag/AgCl) (Ye *et al.*, 2016) e CdS ( $100 \mu\text{A cm}^{-2}$ ) (Li, Z. *et al.*, 2016).

**Tabela 1 – Diferentes fotoanodos à base de  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  usados na clivagem da água.**

Fotoanodo	Eletrólito	Fonte de Luz	Fotocorrente	Observações	Referências
$g\text{-C}_3\text{N}_4$ “bulk”	$\text{Na}_2\text{SO}_4$ 0,5 M	Lâmpada de Xe 300 W ( $\lambda > 420$ nm)	$0,6 \mu\text{A cm}^{-2}$ em 0,1 V vs. $\text{Hg/Hg}_2\text{Cl}_2$	–	(Shen <i>et al.</i> , 2015)
$g\text{-C}_3\text{N}_4$	$\text{Na}_2\text{SO}_4$ 0,1 M	Lâmpada de Xe 150 W	$50 \mu\text{A cm}^{-2}$ em 1,0 V vs. $\text{Ag/AgCl}$	Flocos ultrafinos de $g\text{-C}_3\text{N}_4$	(Bu <i>et al.</i> , 2016)
$g\text{-C}_3\text{N}_4$	$\text{Na}_2\text{SO}_4$ 0,2 M	Lâmpada de Xe 200 W ( $\lambda > 420$ nm)	$3,5 \mu\text{A cm}^{-2}$ em 1,23 V vs. RHE	Filmes foram preparados via rota solvotérmica	(Xie <i>et al.</i> , 2016)
$g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Co-Pi}$	$\text{Na}_2\text{SO}_4$ 0,01 M	Lâmpada de Xe ( $\lambda > 420$ nm)	$40 \mu\text{A cm}^{-2}$ em 0,5 V vs. $\text{Ag/AgCl}$	–	(Ge <i>et al.</i> , 2013)
$g\text{-C}_3\text{N}_4/g\text{-C}_3\text{N}_4$	$\text{Na}_2\text{SO}_4$ 0,5 M	Luz visível (MVL-210)	$0,65 \mu\text{A cm}^{-2}$ (potencial aplicado não foi informado)	A heterojunção foi preparada usando ureia e tioureia como precursores	(Dong <i>et al.</i> , 2013)
$g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Pt/ZnO}$	$\text{Na}_2\text{SO}_4$ 0,5 M	Simulador solar com AM 1.5 ( $\lambda > 420$ nm), $100 \text{ W cm}^{-2}$	$32 \mu\text{A cm}^{-2}$ em 0,5 V vs. $\text{Ag/AgCl}$	Nanofolhas de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ e nanofios de ZnO	(Xiao <i>et al.</i> , 2015)

Tabela 1 – Continuação

Fotoanodo	Eletrólito	Fonte de Luz	Fotocorrente	Observações	Referências
$g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{ZnO}$	$\text{Na}_2\text{SO}_4$ 0,1 M	Lâmpada de Xe 300 W ( $\lambda > 420$ nm)	$60 \mu\text{A cm}^{-2}$ em 1,0 V vs. Hg/Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Nanobastões ZnO	(Kuang <i>et al.</i> , 2015)
$g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{ZnO}$	$\text{Na}_2\text{SO}_4$ 0,1 M	Lâmpada de Xe 300 W ( $\lambda > 420$ nm)	$250 \mu\text{A cm}^{-2}$ em 0,4 V vs. Ag/AgCl	Nanotubos ZnO	(Wang, J. <i>et al.</i> , 2014)
$g\text{-C}_3\text{N}_4$ (30%)/F-TiO <sub>2</sub>	$\text{Na}_2\text{SO}_4$ 1 M	Luz LED 50 W ( $\lambda = 410$ nm)	$40 \mu\text{A cm}^{-2}$ (potencial aplicado não foi informado)	–	(Dai <i>et al.</i> , 2014)
$g\text{-C}_3\text{N}_4/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_2\text{SO}_4$ 0,1 M	Lâmpada de Xe 250 W	$4 \mu\text{A cm}^{-2}$ (potencial aplicado não foi informado)	–	(Theerthagiri <i>et al.</i> , 2014)
$g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{SnO}_{2-x}$	$\text{Na}_2\text{SO}_4$ 0,2 M	Luz visível LED 30 W	$46,8 \mu\text{A cm}^{-2}$ em 0,6 V vs. Ag/AgCl	–	(Li, K., Zeng, X., <i>et al.</i> , 2016)
$g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{WO}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$	$\text{Na}_2\text{SO}_4$ 0,1 M	Luz visível	$0,4 \mu\text{A}$ (potencial aplicado não foi informado)	Medidas feitas em relação ao eletrodo de referência Hg/Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	(Li, J. <i>et al.</i> , 2016)

Tabela 1 – Continuação

Fotoanodo	Eletrólito	Fonte de Luz	Fotocorrente	Observações	Referências
$g\text{-C}_3\text{N}_4$ (30% em massa)/ $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$	$\text{Na}_2\text{SO}_4$ 0,1 M	Luz visível ( $\lambda > 420$ nm)	$6 \mu\text{A cm}^{-2}$ em 0 V vs. Hg/Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	–	(Liu, C. <i>et al.</i> , 2015)
$g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{BiOCl}$	$\text{Na}_2\text{SO}_4$ 0,5 M	Lâmpada de Xe 300 W ( $\lambda > 420$ nm)	$1,2 \mu\text{A cm}^{-2}$ em 0,5 V vs. Ag/AgCl	–	(Li, Q. <i>et al.</i> , 2015)
$g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{BiIO}_4$ (8:1)	$\text{Na}_2\text{SO}_4$ 0,1 M	Lâmpada de Xe 500 W ( $\lambda > 420$ nm)	$2,3 \mu\text{A cm}^{-2}$ (potencial aplicado não foi informado)	–	(Tian <i>et al.</i> , 2014)
$\text{C}_3\text{N}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$	$\text{Na}_2\text{SO}_4$ 0,1 M	Lâmpada de Xe 300 W ( $\lambda > 420$ nm)	$1,7 \mu\text{A cm}^{-2}$ (potencial aplicado não foi informado)	–	(Chai <i>et al.</i> , 2015)
$g\text{-C}_3\text{N}_4$ /Pontos quânticos de carbono (0,5 % massa, 3,6 nm)	$\text{Na}_2\text{SO}_4$ 0,1 M	$\lambda > 400$ nm	$1,2 \mu\text{A cm}^{-2}$ em 0 V vs. Ag/AgCl	–	(Zhang <i>et al.</i> , 2016)
$g\text{-C}_3\text{N}_4$ /Pontos quânticos de carbono	$\text{Na}_2\text{SO}_4$ 1 M	Lâmpada de Xe	$1,89 \mu\text{A cm}^{-2}$ (potencial aplicado não foi informado)	Medidas feitas em relação ao eletrodo de referência Hg/Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	(Jian <i>et al.</i> , 2016)

Tabela 1 – Continuação

Fotoanodo	Eletrólito	Fonte de Luz	Fotocorrente	Observações	Referências
$g\text{-C}_3\text{N}_4$ /Pontos quânticos de carbono	$\text{Na}_2\text{SO}_4$ 0,5 M	Lâmpada de Xe 500 W, (100 $\text{mW cm}^{-2}$ , $\lambda > 420$ nm)	0,4 $\mu\text{A cm}^{-2}$ em 0,8 V <i>vs.</i> Ag/AgCl	—	(Li, K., Su, F. Y., <i>et al.</i> , 2016)
$g\text{-C}_3\text{N}_4$ /grafeno dopado com N/MoS <sub>2</sub>	$\text{Na}_2\text{SO}_4$ 0,01 M	Lâmpada de Xe 150 W com filtro AM 1.5 (100 $\text{mW cm}^{-2}$ )	37,6 $\mu\text{A cm}^{-2}$ em 0,9 V <i>vs.</i> Ag/AgCl	Nanofolhas de $g\text{-C}_3\text{N}_4$	(Hou <i>et al.</i> , 2013)
$g\text{-C}_3\text{N}_4$ /grafeno dopado com N/AgBr	$\text{Na}_2\text{SO}_4$ 1 M	Lâmpada de Xe 500 W ( $\lambda > 420$ nm)	1,39 $\mu\text{A cm}^{-2}$ em 0,2 V <i>vs.</i> Ag/AgCl	—	(Li, H. <i>et al.</i> , 2015)
$g\text{-C}_3\text{N}_4$ /óxido de grafeno /MoS <sub>2</sub>	$\text{Na}_2\text{SO}_4$ 0,5 M	Lâmpada de Xe ( $\lambda > 400$ nm) AM 1.5 (100 $\text{mW cm}^{-2}$ )	0,76 $\mu\text{A cm}^{-2}$ em 0,5 V <i>vs.</i> Ag/AgCl	—	(Hu <i>et al.</i> , 2014)
$g\text{-C}_3\text{N}_4$ deficiente em N/grafeno dopado com N/NiFe	$\text{Na}_2\text{SO}_4$ 0,01 M	Lâmpada de Xe 150 W ( $\lambda > 420$ nm)	162,3 $\mu\text{A cm}^{-2}$ em 1,4 V <i>vs.</i> RHE	IPCE = 2,5% em 350 nm	(Hou <i>et al.</i> , 2016)



Tabela 1 – Continuação

Fotoanodo	Eletrólito	Fonte de Luz	Fotocorrente	Observações	Referências
$g\text{-C}_3\text{N}_4$ /nanotubos de carbono/Au	$\text{Na}_2\text{SO}_4$ 0,5 M	Luz visível (fonte de radiação não informada)	$400 \mu\text{A cm}^{-2}$ (potencial aplicado não foi informado)	—	(Pawar <i>et al.</i> , 2015)
$g\text{-C}_3\text{N}_4$ /nanotubos de carbono (1% massa)/NiS	$\text{Na}_2\text{SO}_4$ 0,1 M	Lâmpada de Xe 300 W ( $\lambda > 420$ nm)	$1 \mu\text{A cm}^{-2}$ em 0,6 V <i>vs.</i> Ag/AgCl	—	(Zhong <i>et al.</i> , 2015)
$g\text{-C}_3\text{N}_4$ /NiS	$\text{Na}_2\text{SO}_4$ 0,1 M	Lâmpada de Xe 150 W	$0,15 \mu\text{A cm}^{-2}$ em 0,2 V <i>vs.</i> Hg/Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Nanofolhas de $g\text{-C}_3\text{N}_4$	(Lu <i>et al.</i> , 2015)
$g\text{-C}_3\text{N}_4$ /NiS	$\text{Na}_2\text{SO}_4$ 0,5 M	Lâmpada de Xe 300 W	$0,15 \mu\text{A cm}^{-2}$ em 0,5 V <i>vs.</i> Ag/AgCl	Nanofolhas de $g\text{-C}_3\text{N}_4$	(Chen <i>et al.</i> , 2014)
$g\text{-C}_3\text{N}_4$ //SnS <sub>2</sub>	$\text{Na}_2\text{SO}_4$ 0,2 M	Lâmpada de Xe 350 W ( $\lambda > 420$ nm)	$13,66 \mu\text{A cm}^{-2}$ em 0,8 V <i>vs.</i> Ag/AgCl	Nanofolhas de $g\text{-C}_3\text{N}_4$	(Liu <i>et al.</i> , 2016)
$g\text{-C}_3\text{N}_4$ /MoS <sub>2</sub> (0,05% em massa)	$\text{Na}_2\text{SO}_4$ 0,1 M	Lâmpada de Xe 300 W	$0,9 \mu\text{A cm}^{-2}$ em 0,5 V <i>vs.</i> Ag/AgCl	—	(Li <i>et al.</i> , 2014)

Tabela 1 – Continuação

Fotoanodo	Eletrólito	Fonte de Luz	Fotocorrente	Observações	Referências
$g\text{-C}_3\text{N}_4$ dopado com S/MoS <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 M	Lâmpada de Xe 300 W, 100 W cm <sup>-2</sup> ( $\lambda > 420$ nm)	120 $\mu\text{A cm}^{-2}$ em 0,5 V vs. Ag/AgCl	—	(Ye <i>et al.</i> , 2016)
$g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{CdS}$	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,05 M	Lâmpada de Xe, 150 mW cm <sup>-2</sup> ( $\lambda > 420$ nm)	100 $\mu\text{A cm}^{-2}$ (o potencial aplicado não foi informado)	Nanobastões de CdS Nanofolhas de $g\text{-C}_3\text{N}_4$	(Li, Z. <i>et al.</i> , 2016)
$g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Cd}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{S}$	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M	Lâmpada de Xe 300 W	1 $\mu\text{A cm}^{-2}$ (potencial aplicado não foi informado)	Nanofolhas de $g\text{-C}_3\text{N}_4$	(Liu, H., Jin, Z. e Xu, Z., 2015)
$g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{ZnIn}_2\text{S}_4$	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M	Lâmpada de Xe 300 W	0,35 $\mu\text{A cm}^{-2}$ em 0 V vs. Ag/AgCl	Nanofolhas de $g\text{-C}_3\text{N}_4$	(Liu, H., Jin, Z., Xu, Z., <i>et al.</i> , 2015)

### 3.2. Fotocatodos à base da heterojunção Cu<sub>2</sub>O/CuO

O Cu<sub>2</sub>O tem sido descrito como um dos fotocatodos mais promissores para clivagem da água (Huang *et al.*, 2015). Cu<sub>2</sub>O é um semiconductor do tipo p com energia de *bandgap* relativamente pequena ( $E_g = 2,1$  eV) com alta densidade de fotocorrente teórica ( $14,7 \text{ mA cm}^{-2}$ ) (Paracchino *et al.*, 2011) e possui nível da banda de condução adequadamente negativo com suficiente sobrepotencial para promover a evolução de H<sub>2</sub> a partir da água. Além disso, cobre é relativamente barato e naturalmente abundante; assim tem potencial para fabricação de fotoeletrodos à base de Cu<sub>2</sub>O em grande escala a um custo competitivo (Zhao *et al.*, 2014). Entretanto, a baixa fotoestabilidade em eletrólitos aquosos combinado com a baixa eficiência fotocatalítica causado pela rápida recombinação dos carreadores minoritários ( $e^-/h^+$ ) limita a aplicação prática do Cu<sub>2</sub>O como um fotocatodo. Por outro lado, o CuO é um semiconductor do tipo p com energia de *bandgap* de 1,3–1,7 eV (Chauhan *et al.*, 2006), possibilitando boa absorção de energia solar. Entretanto, a banda de condução do CuO não é suficientemente negativa para reduzir H<sup>+</sup> a H<sub>2</sub> (Bandara *et al.*, 2005). Entretanto, tem sido reportado que a combinação de Cu<sub>2</sub>O e CuO para formar a heterojunção Cu<sub>2</sub>O/CuO melhora a fotoresposta do fotocatodo quando comparada aos componentes individuais. Além disso, a camada de CuO na superfície do Cu<sub>2</sub>O serve como uma camada protetora contra a fotocorrosão do Cu<sub>2</sub>O (Zhang e Wang, 2012).

Os valores de densidade de fotocorrente reportados para a heterojunção Cu<sub>2</sub>O/CuO são mostrados na Tabela 2. A densidade de fotocorrente obtida com nanobastões de Cu<sub>2</sub>O/CuO não modificada foi de  $-0,24 \text{ mA cm}^{-2}$  em  $-0,5 \text{ V vs. Ag/AgCl}$  (Basnet e Zhao, 2016). Em  $0 \text{ V vs. RHE}$ , densidade de fotocorrente de  $-0,82 \text{ mA cm}^{-2}$  tem sido reportada para a heterojunção não modificada (Han *et al.*, 2015). O acoplamento de CuS à heterojunção Cu<sub>2</sub>O/CuO tem mostrado uma melhora significativa na densidade de fotocorrente da heterojunção. Fotocorrentes de até  $-5,4 \text{ mA cm}^{-2}$  tem sido reportada (Dubale *et al.*, 2016). O tratamento da heterojunção com ureia também promove uma melhora na densidade de fotocorrente ( $-2,2 \text{ mA cm}^{-2}$ ) devido ao aumento na condutividade elétrica resultante da dopagem da heterojunção com N (Wang, P., Tang, Y., *et al.*, 2015). Cobrindo a heterojunção com Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Ho-Kimura *et al.*, 2015) ou TiO<sub>2</sub> (Huang *et al.*, 2013) é possível obter fotocorrentes de  $-1,8$

e  $-0,87 \text{ mA cm}^{-2}$  em  $0 \text{ V vs. RHE}$ , respectivamente. Outra estratégia que tem sido utilizada para melhorar a densidade de fotocorrente do  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$  é a adição de catalisadores para evolução de  $\text{H}_2$ . Dubale *et al.* (2015) mostrou que densidades de fotocorrentes tão altas quanto  $-4,3 \text{ mA cm}^{-2}$  podem ser obtidas em  $0 \text{ V vs. RHE}$  através da adição de Ni metálico à heterojunção.

É importante destacar, que o uso de fotoeletrodos à base de  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$  bem como o desenvolvimento de células fotoeletroquímicas p-n à base de fotocatodos formados pela heterojunção  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$  e fotoanodos à base de  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  ainda não foram reportadas na literatura, o que mostra o ineditismo deste trabalho.

**Tabela 2 – Fotocatodos à base de Cu<sub>2</sub>O/CuO usados na clivagem da água.**

Fotoanodo	Eletrólito	Fonte de Luz	Fotocorrente	Observações	Referências
Cu <sub>2</sub> O/CuO	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M	Simulador solar com filtro AM 1.5 (100 mW cm <sup>-2</sup> )	-0,24 mA cm <sup>-2</sup> em -0,5 V vs. Ag/AgCl	Nanobastões IPCE = 44% a 400 nm	(Basnet e Zhao, 2016)
Cu <sub>2</sub> O/CuO	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M (pH = 6,82)	Newport Oriel sol3A (100 mW cm <sup>-2</sup> )	-0,82 mA cm <sup>-2</sup> em 0 V vs. RHE	—	(Han <i>et al.</i> , 2015)
Cu <sub>2</sub> O/CuO	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M (pH = 7,29)	Xe 300 W	-0,36 mA cm <sup>-2</sup> em -0,36 V vs. Ag/AgCl	—	(Wang <i>et al.</i> , 2013)
Cu <sub>2</sub> O/CuO/CuS	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M tamponado em pH 5 com fosfato de potássio	Xe 300 W com filtro AM 1.5 (100 mW cm <sup>-2</sup> )	-5,4 mA cm <sup>-2</sup> em 0 V vs. RHE	ABPE = 3.6% em -0,43 V vs. Pt	(Dubale <i>et al.</i> , 2016)
Cu <sub>2</sub> O/CuO tratado com ureia	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M	Xe 300 (λ > 420 nm)	-2,2 mA cm <sup>-2</sup> em 0.25 V vs. RHE	—	(Wang, P., Tang, Y., <i>et al.</i> , 2015)

Tabela 2 – Continuação

Fotoanodo	Eletrólito	Fonte de Luz	Fotocorrente	Observações	Referências
Cu <sub>2</sub> O/CuO/Ni	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1 M tamponado em pH 5 com fosfato de potássio 0,1 M	Xe 300 W com filtro AM 1.5 (100 mW cm <sup>-2</sup> )	-4,3 mA cm <sup>-2</sup> em 0 V vs. RHE	ABPE = 2.71% em -0,4 V vs. Pt	(Dubale <i>et al.</i> , 2015)
Cu <sub>2</sub> O/CuO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M (pH = 6)	Xe 100 W com filtro AM 1.5 (100 mW cm <sup>-2</sup> )	-1,8 mA cm <sup>-2</sup> em 0 V vs. RHE	IPCE = 53% em 450 nm	(Ho-Kimura <i>et al.</i> , 2015)
Cu <sub>2</sub> O/TiO <sub>2</sub> /CuO	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M	Xe 300 W ( $\lambda >$ 420 nm)	-1,8 mA cm <sup>-2</sup> (potencial não informado)	—	(Wang, P., Wen, X., <i>et al.</i> , 2015)
Cu <sub>2</sub> O/CuO/TiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1 M tamponado em pH 4,9	Xe 100 W com filtro AM 1.5 (100 mW cm <sup>-2</sup> )	-0,87 mA cm <sup>-2</sup> em 0 V vs. RHE	—	(Huang <i>et al.</i> , 2013)

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Síntese do $g\text{-C}_3\text{N}_4$

A síntese de  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  foi realizada por tratamento térmico de ureia conforme procedimento descrito na literatura (Liu *et al.*, 2011). Basicamente, 10 g de ureia seca a 80 °C foram adicionados a um cadinho de porcelana que foi posteriormente selado com uma folha de papel alumínio e fechado com uma tampa de porcelana. O cadinho foi então aquecido em mufla a 550 °C a uma velocidade de aquecimento de 10°min<sup>-1</sup> por 3 h e deixado esfriar até temperatura ambiente. Este procedimento resultou na formação de um sólido amarelo ( $g\text{-C}_3\text{N}_4$  “*bulk*”). O produto obtido foi lavado 3 vezes com água destilada para remoção de qualquer resíduo solúvel em água e então seco a 80° C por 24 h. A massa de pó amarelo obtido foi de aproximadamente 0,4 g.

O  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  “*bulk*” obtido foi submetido a aquecimento a 500° C por 2 h em mufla para obtenção de  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  esfoliado. Para completar a esfoliação, o material obtido foi disperso em isopropanol e sonicado por 4 h. Após a evaporação do isopropanol obtém-se  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  com alta área específica.

### 4.2. Síntese da heterojunção $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$

A síntese de  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$  foi realizada conforme procedimento descrito por Gou e Murphy (2004) com ligeiras modificações. Basicamente, 40 mL de uma solução de acetato de cobre 0,01 M foram misturados com 160 mL de uma solução de PEG (4000) a 0,03 M para obter a solução “A”. Essa amostra foi agitada em um homogeneizador ultraturrax por 10 min. Em frasco separado, 100 mL de uma solução de ácido ascórbico 0,005 M e 100 mL de uma solução de NaOH a 0,15 M foram misturados sob agitação magnética por 5 minutos para obter a solução “B”. Em seguida misturou-se as duas soluções “A” e “B” mantendo a agitação magnética por 15 minutos. Após agitação, as soluções foram centrifugadas a 4000 rpm por 30 min e os precipitados obtidos foram coletados, dispersados em água e centrifugados novamente para remover o excesso de PEG. O procedimento foi repetido até que o pH da solução fosse 7. O material obtido foi seco em dessecador para posterior utilização.

### 4.3. Síntese de nanojunções p-n de Cu<sub>2</sub>O/CuO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

2 g de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> foram dispersos em 200 mL de uma solução aquosa de acetato de cobre (1 e 5% massa de Cu) e PEG (4000) (4,8 mmol) e sonicada durante 60 min. Posteriormente a suspensão obtida foi vigorosamente agitada usando um homogeneizador ultraturrax por 30 min a fim de promover uma forte interação entre o Cu-PEG e os grupos funcionais do g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Então, 200 mL de uma solução aquosa contendo 0,5 mmol de ácido ascórbico e 15 mmol de NaOH foram adicionados à solução de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Cu-PEG e agitada em um homogeneizador ultraturrax por mais 20 min. Após agitação, as soluções foram centrifugadas a 4000 rpm por 30 min. Os precipitados obtidos foram coletados, dispersados em água e centrifugados novamente para remover o excesso de PEG. O procedimento foi repetido por mais 3 vezes. Os materiais obtidos foram secos em dessecador e estocados em tubos *eppendorf* para posterior utilização.

### 4.4. Caracterização dos materiais sintetizados

A caracterização dos materiais sintetizados foi realizada com a colaboração dos professores Dr. Luiz Carlos Alves de Oliveira do Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais e do Dr. João Paulo de Mesquita do Departamento de Química da UFVJM.

A morfologia dos materiais sintetizados foi investigada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) usando um MEV de bancada (Hitachi TM – 300). A distribuição dos elementos C, N, Cu e O foi avaliada através de um espectrômetro de energia dispersiva de raios X (EDS ou EDX) usando um equipamento SwiftED3000 (Oxford Instruments) em uma voltagem de aceleração de 15 kV. O teor total de cobre nas amostras foi determinado por espectroscopia de fluorescência de raios X usando um espectrômetro Phillips PW 1480. A composição das fases cristalinas presentes nas amostras foi determinada por difratometria de raios X (método do pó). Os dados foram coletados em temperatura ambiente usando um difratômetro de raios X Rigaku Geigerflex equipado com um monocromador de grafite, com  $2\theta$  variando de 10 a 90°, a uma taxa de varredura de 4°min<sup>-1</sup>, utilizando radiação de Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1,540560 \text{ \AA}$ ).



Silício foi usado com um padrão externo. Medidas de reflectância difusa foram realizadas em um espectrofotômetro Shimadzu UV-2600 na faixa de comprimentos de onda de 200–800 nm. BaSO<sub>4</sub> em pó foi usado como um material de referência (100% de transmissão). As análises de redução a temperatura programada (TPR) foram realizadas em um equipamento CHEM BET 3000 TPR usando H<sub>2</sub> (8% em N<sub>2</sub>) com uma taxa de aquecimento a 10 °C min<sup>-1</sup>. As áreas específicas foram determinadas com um equipamento Autosorb 1 Quantachrome usando o método BET.

#### 4.5. Preparação dos fotoeletrodos

10 mg de catalisador e 0,1 g de ácido oxálico foram adicionados a 3 mL de ácido acético e 10 mL de isopropanol e então sonicados por 3 h em um ultrassom de banho. Esta mistura foi colocada em um béquer de 5 mL e com o auxílio de uma pinça, o substrato de FTO (Fluor-doped Tin oxide) (3 cm de comprimento x 1 cm de largura) foi introduzido para deposição do material. Este procedimento de imersão/emersão foi realizado 30 vezes. Posteriormente, o substrato de FTO contendo os filmes dos nanomateriais foram aquecidos em uma mufla a 150 °C por 5h. Os substratos condutores contendo os filmes dos nanomateriais foram deixados esfriar até a temperatura do ambiente e então os fotoeletrodos foram preparados através de uma solda de um fio de cobre, seguido por isolamento do fio condutor com uma fita de TEFLON.

#### 4.6. Testes fotoeletroquímicos

As medidas fotoeletroquímicas foram realizadas com um potenciostato (AUTOLAB PGSTAT 128 N) usando uma célula eletroquímica com uma configuração de 3 eletrodos, *i.e.*, um eletrodo de referência (Ag/AgCl 3,0 M KCl), um contra-eletrodo (Pt) e um eletrodo de trabalho com área de irradiação de aproximadamente 1,8 cm<sup>2</sup>, e uma velocidade de varredura de 20 mV s<sup>-1</sup>. Uma solução aquosa de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 0,5 M foi usada como eletrólito. Os filmes preparados foram conectados a uma fita de cobre para servir como um contato elétrico. As curvas de fotocorrente *versus* potencial foram coletadas no escuro e na presença de luz de LED branca ( $\lambda > 450$  nm, 20 mW cm<sup>-2</sup>). Para converter o potencial obtido *vs.* Ag/AgCl para RHE, a equação 6 foi usada:

$$E_{\text{RHE}} = E_{\text{Ag/AgCl}} + 0,059\text{pH} + E_{\text{Ag/AgCl}}^{\ominus} \quad (6)$$

Onde,  $E_{\text{Ag/AgCl}}^{\ominus} (3,0\text{MKCl}) = 0,197\text{ V}$  à  $25^{\circ}\text{C}$ .

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

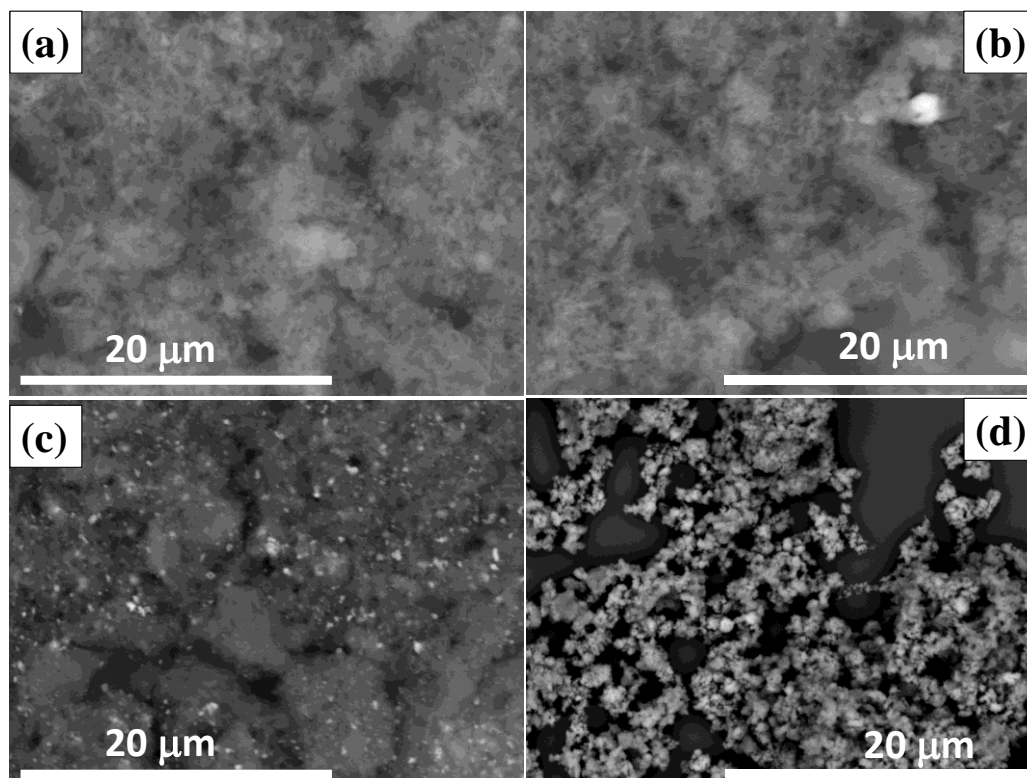
Os materiais sintetizados neste estudo foram caracterizados utilizando as técnicas de microscopia eletrônica de varredura, difratometria de raio X, medidas de reflectância difusa na região do UV-Vis, redução a temperatura programada e medidas de área específica BET. Os resultados obtidos são descritos abaixo.

### 5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Fluorescência de raios X

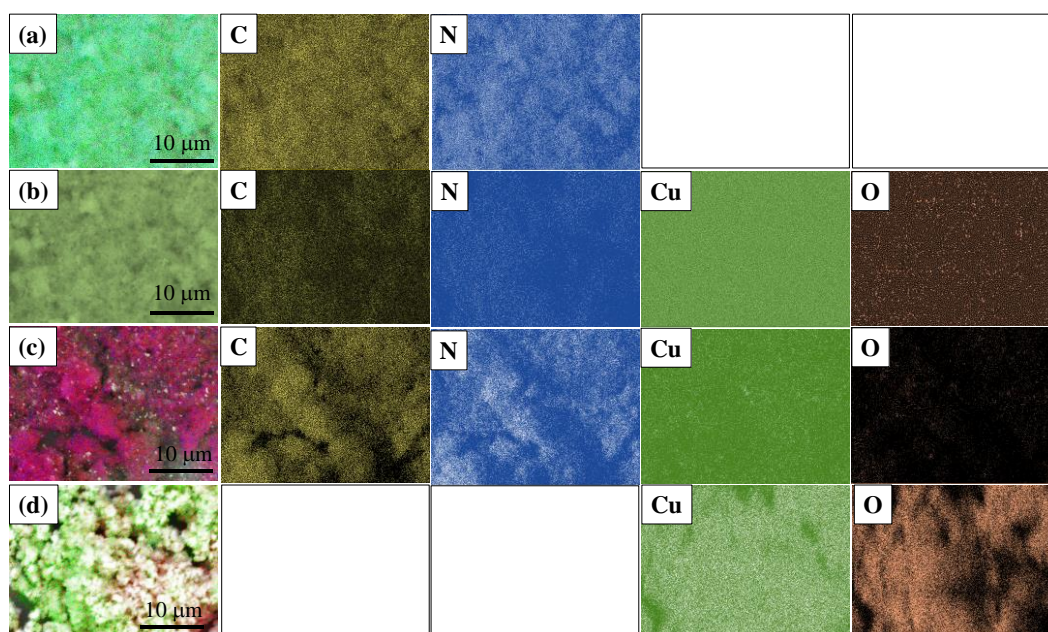
A morfologia das amostras de  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  e das heterojunções  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Cu}1\%$ ,  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Cu}5\%$  e  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$  foram estudadas através de microscopia eletrônica de varredura e as imagens obtidas são mostradas na Figura 8. Observa-se que o  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  puro e o compósito  $\text{C}_3\text{N}_4/1\%\text{Cu}$  (Figura 8a,b) foram muito similares e apresentaram morfologias do tipo esponja. A imagem de MEV do compósito  $g\text{-C}_3\text{N}_4/5\%\text{Cu}$  (Figura 8c) revelou a característica esponjosa apresentada pelo  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  puro com partículas altamente dispersas na superfície do nitreto de carbono. As partículas observadas na Figura 8c devem ser devido a formação de óxidos de cobre na superfície do  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ . Diferentemente, a amostra  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$  (Figura 8d) não exibiu a morfologia do tipo esponja observada nas amostras que contém  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ . Entretanto, um aglomerado de partículas de forma indefinida e diferentes tamanhos puderam ser observados.

A Figura 9 mostra o mapeamento por EDS dos elementos C, N, Cu e O nas amostras sintetizadas. Os resultados obtidos indicaram que a amostra de  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  (Figura 9a) é constituída exclusivamente por C e N, os quais estão homogeneamente distribuídos em toda a amostra. As amostras de  $g\text{-C}_3\text{N}_4/1\%\text{Cu}$  e  $g\text{-C}_3\text{N}_4/5\%\text{Cu}$  mostraram uma distribuição homogênea de C, N, O e Cu (Figura 9b,c) nas amostras, enquanto a amostra  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$  é formada apenas por Cu e O.

**Figura 8 – Imagens de MEV dos nanomateriais em pó. (a)  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ , (b)  $g\text{-C}_3\text{N}_4/1\%\text{Cu}$ , (c)  $g\text{-C}_3\text{N}_4/5\%\text{Cu}$  e (d)  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ .**



**Figura 9 – Mapeamento dos elementos C, N, Cu e O por EDS nas amostras em pó. (a)  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ , (b)  $g\text{-C}_3\text{N}_4/1\%\text{Cu}$ , (c)  $g\text{-C}_3\text{N}_4/5\%\text{Cu}$  e (d)  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ .**

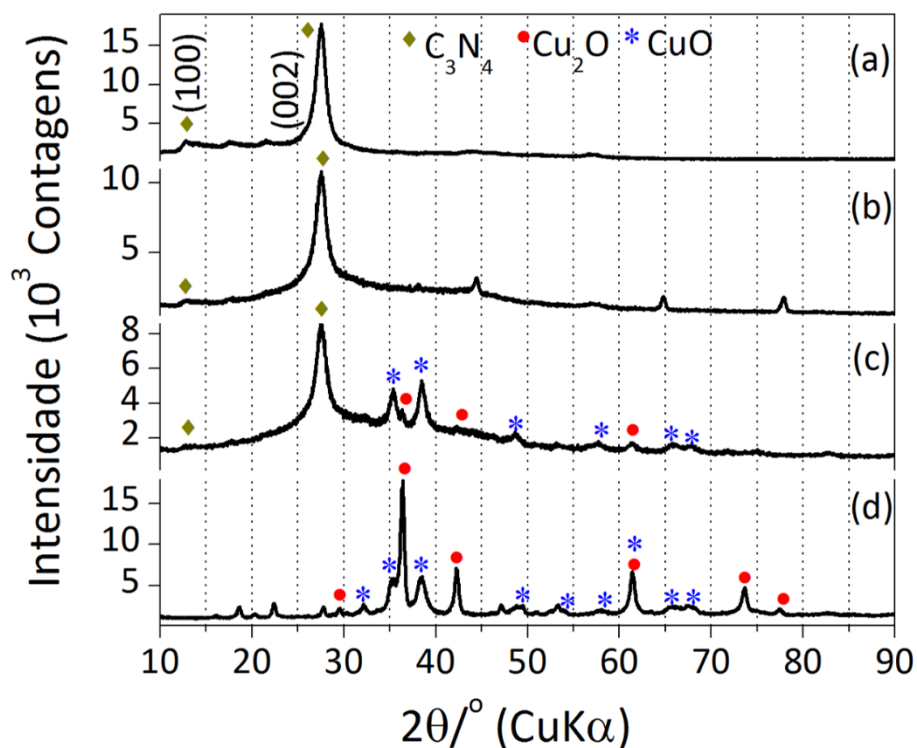


O teor de Cu em cada amostra foi determinado por espectroscopia de fluorescência de raios X. Os resultados obtidos indicaram que as amostras  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ,  $g\text{-C}_3\text{N}_4/1\%\text{Cu}$ ,  $g\text{-C}_3\text{N}_4/5\%\text{Cu}$  e  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$  contêm 0, 0,7, 4,6 e 84 % massa de Cu, respectivamente.

### 5.1. Difratometria de raios X

As amostras sintetizadas foram caracterizadas por difratometria de raios X com o objetivo de identificar as fases cristalinas presentes em cada material. A Figura 10a mostra dois máximos de difração em torno de  $12,8^\circ$  e  $27,5^\circ$   $2\theta$  que podem ser atribuídos aos planos de difração (100) e (002) do  $\text{C}_3\text{N}_4$  (Shi *et al.*, 2015), respectivamente. A amostra  $g\text{-C}_3\text{N}_4/1\%\text{Cu}$  (Figura 10b) apresentou reflexões características do  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  e picos de difração em torno de  $44,5^\circ$ ,  $64,8^\circ$  e  $78,0^\circ$   $2\theta$  que podem ser devido a alguma contaminação por alumínio metálico (JCPDS No 1-1176) usado para tampar o cadinho de porcelana durante a síntese do  $\text{C}_3\text{N}_4$ . Máximos de difração devido a compostos contendo Cu não puderam ser identificados devido a pequena quantidade de cobre nessa amostra. O padrão de DRX da amostra  $g\text{-C}_3\text{N}_4/5\%\text{Cu}$  (Figura 10c) mostrou reflexões características de  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ , CuO (JCPDS No 1-1117) e  $\text{Cu}_2\text{O}$  (JCPDS No 5-667). Estes dados sugerem que as partículas na superfície de  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  observados nas imagens de MEV (Figura 8c) são devidas a presença de CuO e  $\text{Cu}_2\text{O}$  nesta amostra. O padrão de DRX da amostra  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$  (Figura 10d) indicou a presença de CuO e  $\text{Cu}_2\text{O}$  como fases majoritárias. Além dessas duas fases, uma pequena contribuição de oxidróxido de alumínio pode ser também identificado a partir de máximos de difração abaixo de  $30^\circ$   $2\theta$ . Entretanto, cabe ressaltar que tanto o alumínio metálico quanto o oxidróxido de alumínio identificados nos padrões de DRX não são fotoativos, e, portanto, eles não devem afetar a atividade fotocatalítica dos materiais preparados.

**Figura 10 – Padrão de DRX das amostras em pó. (a)  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ , (b)  $g\text{-C}_3\text{N}_4/1\%\text{Cu}$ , (c)  $g\text{-C}_3\text{N}_4/5\%\text{Cu}$  e (d)  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ .**

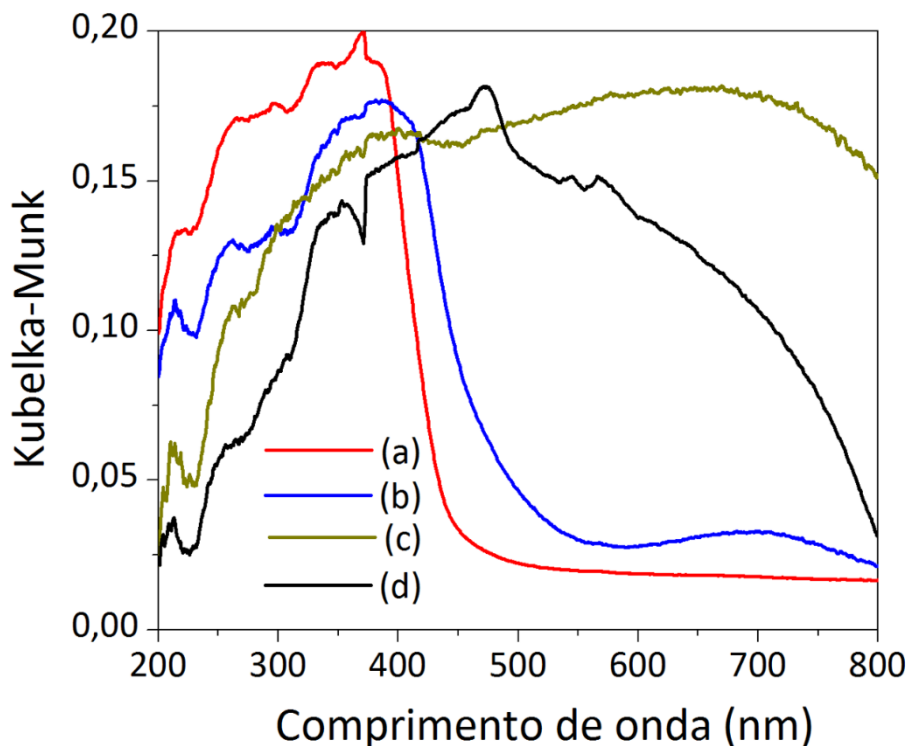


## 5.2. Reflectância Difusa

As propriedades ópticas dos materiais sintetizados foram avaliadas através de medidas de reflectância difusa na região do UV-visível (Figura 11). Observa-se a partir da Figura 11 que o  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  absorve radiação de 200 até aproximadamente 460 nm. Ao dopar o  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  com 1% de Cu, observou-se um deslocamento da banda de absorção de radiação eletromagnética para 565 nm e o surgimento de uma nova banda na região do espectro visível de 597 até 800 nm. Após dopar o  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  com 5% de Cu, além do deslocamento para a região vermelha do espectro, observou-se um aumento na intensidade da absorção da banda entre 450–800 nm devido ao aumento no teor de  $\text{CuO}$  e  $\text{Cu}_2\text{O}$ , conforme verificado através dos dados de DRX. A amostra  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$  mostrou duas fortes bandas de absorção na região do visível centradas em 472 e 572 nm devido à presença de  $\text{Cu}_2\text{O}$  e  $\text{CuO}$  na amostra. O deslocamento para a região do vermelho da

banda de absorção do  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  é uma forte evidência da formação da heteroestrutura  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ .

**Figura 11 – Medidas de reflectância difusa na região do UV-vis das amostras em pó. (a)  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ , (b)  $g\text{-C}_3\text{N}_4/1\%\text{Cu}$ , (c)  $g\text{-C}_3\text{N}_4/5\%\text{Cu}$  e (d)  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ .**



As energias de *bandgap* do  $\text{C}_3\text{N}_4$ ,  $\text{CuO}$  e  $\text{Cu}_2\text{O}$  nas amostras sintetizadas podem ser calculadas a partir da equação de Tauc (Equação 5) (Tauc, 2012).

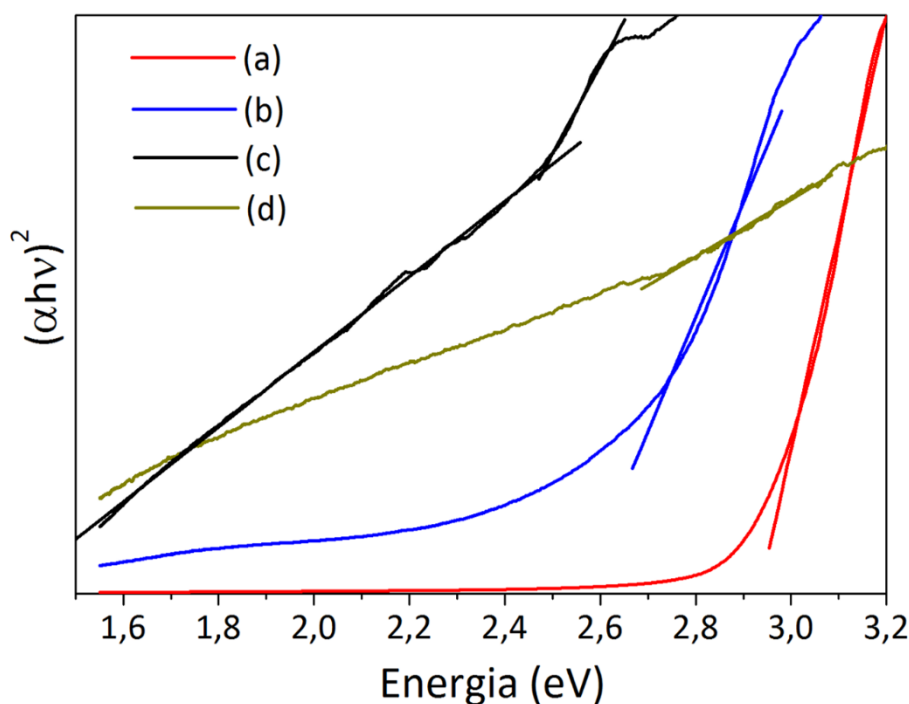
$$\alpha h\nu = A (h\nu - E_g)^{n/2}$$

7)

Onde  $\alpha$  é o coeficiente de absorção,  $h$  é a constante de Planck,  $\nu$  é a frequência da luz,  $A$  é uma constante de proporcionalidade,  $E_g$  é a energia de *bandgap* e  $n$  é a ordem da transição em um semiconductor ( $n = 1$  para transições diretas e  $n = 4$  para transições indiretas). Desse modo, a energia de *bandgap* direto calculada para o  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  foi de 2,9 eV (Figura 12). Este valor é ligeiramente maior que os valores de energia de *bandgap* descritos na literatura (2,7 eV) (Wang *et al.*, 2009) devido ao menor tamanho das partículas de  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  sintetizadas neste trabalho (Nozik *et al.*, 1985; Dong e Zhang,

2012). Entretanto, ao dopar o  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  com 1% de Cu, a energia de *bandgap* diminuiu para 2,6 eV, em virtude da forte interação entre o  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  e os óxidos de cobre. Ao aumentar o teor de cobre na heterojunção para 5% em massa, a energia de *bandgap* foi estimada ser 1,6 eV, o qual é muito próximo do valor reportado para o CuO (1,68 eV) (Bhuvaneshwari e Gopalakrishnan, 2016). Devido à forte interação entre o  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  e os óxidos de cobre, não foi possível determinar a energia de *bandgap* óptico para cada fase na amostra. Entretanto,

**Figura 12 – Relação entre  $(\alpha h\nu)^2$  versus  $h\nu$  para as amostras (a)  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ , (b)  $g\text{-C}_3\text{N}_4/1\%\text{Cu}$ , (c)  $g\text{-C}_3\text{N}_4/5\%\text{Cu}$  e (d)  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ .**



para a amostra  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ , foi possível determinar as energias de *bandgap* do CuO e  $\text{Cu}_2\text{O}$  como sendo 1,4 e 2,0 eV, respectivamente.

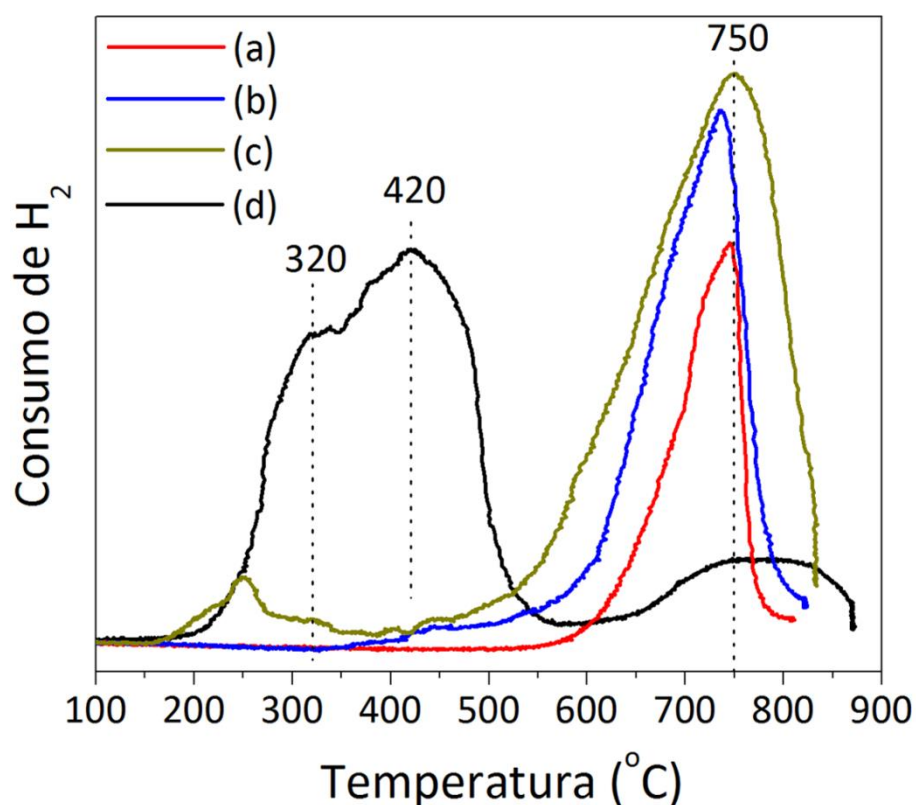
### 5.3. Redução a temperatura programada

TPR usando  $\text{H}_2$  é uma técnica interessante para estudar a formação das heterojunções propostas neste trabalho. Os perfis de TPR obtidos para as amostras de  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ,  $g\text{-C}_3\text{N}_4/1\%\text{Cu}$ ,  $g\text{-C}_3\text{N}_4/5\%\text{Cu}$  e  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$  são mostrados na Figura 13. Dois picos de redução centrados em 320 e 420 °C foram observados para amostra de



100%Cu, e são devidos à redução de CuO e Cu<sub>2</sub>O, respectivamente. Na amostra contendo 5% de Cu, dois outros picos centrados em 212 e 252 °C podem ser observados no perfil de TPR. Aqueles picos são devido à redução de CuO altamente disperso na superfície do g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. O pico centrado em torno de 750 °C deve ser atribuído à sublimação ou decomposição do g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Wang *et al.* (2012) reportou que a sublimação do g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> aumenta fortemente a partir de 650 °C e a completa decomposição ocorre por volta de 750 °C. É interessante notar na Figura 13 um alargamento dos picos relativos ao g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> à medida que o teor de Cu nas amostras aumenta, sugerindo a interação entre os óxidos de cobre e o g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

**Figura 13 – Perfil de H<sub>2</sub>-TPR das amostras (a) g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, (b) g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/1%Cu, (c) g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/5%Cu e (d) Cu<sub>2</sub>O/CuO.**

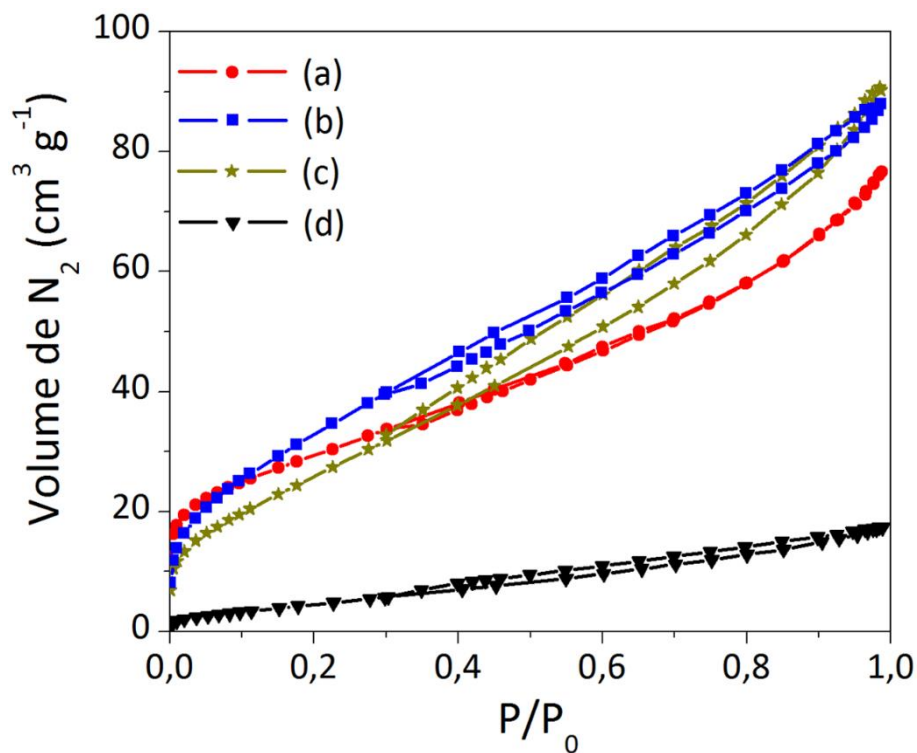


#### 5.4. Área Específica

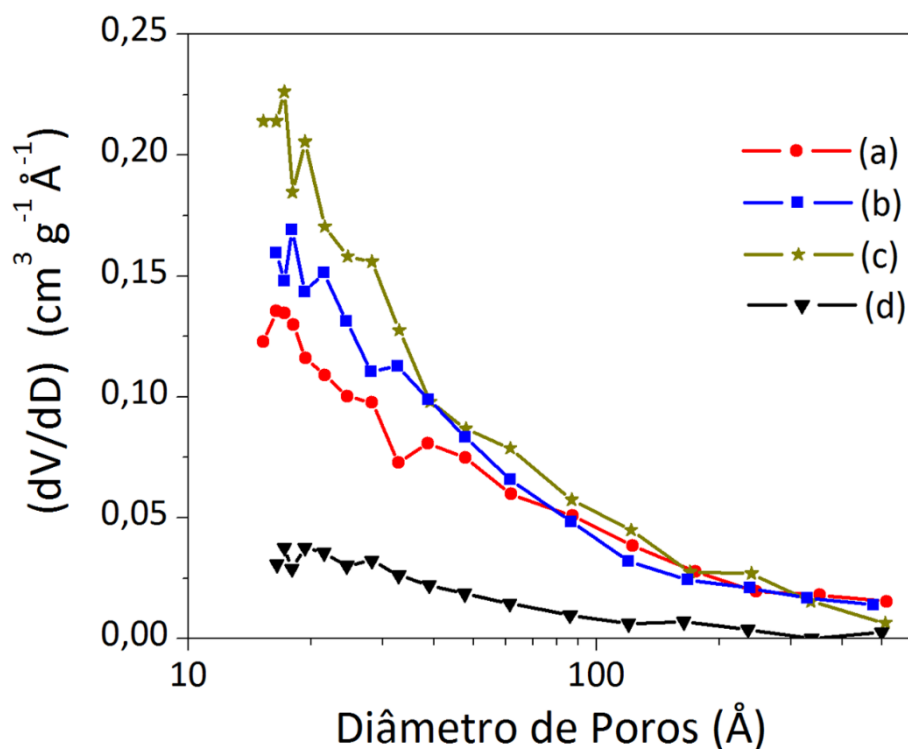
As propriedades texturais das amostras sintetizadas foram caracterizadas através de experimentos de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> (Figura 14). A curva de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> do g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> exibiu um perfil típico de isoterma do tipo II com um loop de histerese do tipo H3 típico de mesoporosidade interpartículas. Por outro lado, as

amostras  $g\text{-C}_3\text{N}_4/1\%\text{Cu}$ ,  $g\text{-C}_3\text{N}_4/5\%\text{Cu}$  e  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$  apresentaram um perfil de isoterma do tipo IV com um loop de histerese do tipo H3. A área específica BET das amostras  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ,  $g\text{-C}_3\text{N}_4/1\%\text{Cu}$ ,  $g\text{-C}_3\text{N}_4/5\%\text{Cu}$  e  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$  foram 105, 123, 95 e 17  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ , respectivamente. Todos os materiais apresentaram uma faixa de distribuição de poros relativamente estreita (2–12 nm) (Figura 15) com tamanho médio de poros de aproximadamente 3 nm.

**Figura 14 – Perfil de adsorção-dessorção de  $\text{N}_2$  das amostras em pó. (a)  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ , (b)  $g\text{-C}_3\text{N}_4/1\%\text{Cu}$ , (c)  $g\text{-C}_3\text{N}_4/5\%\text{Cu}$  e (d)  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ .**



**Figura 15 – Distribuição de tamanhos de poros das amostras em pó. (a)  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ , (b)  $g\text{-C}_3\text{N}_4/1\%\text{Cu}$ , (c)  $g\text{-C}_3\text{N}_4/5\%\text{Cu}$  e (d)  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ .**



## 5.5. Testes fotoeletroquímicos

### 5.5.1. Testes dos fotoeletrodos como fotoanodos

As curvas de densidade de corrente versus potencial aplicado nos fotoeletrodos são mostradas na Figura 16. Observou-se que todos os fotoeletrodos geraram uma maior densidade de corrente sob iluminação com luz visível em relação à medida feita no escuro, indicando que processos fotoquímicos ocorrem na superfície dos nanomateriais. Os resultados obtidos indicaram que os fotoeletrodos contendo cobre exibiram características proeminentes de fotooxidação do  $\text{Cu}_2\text{O}$  (picos na região de 0,7 a 1,1 V *versus* ERH) (Paracchino *et al.*, 2011), indicando que aqueles fotoeletrodos não são estáveis para uso como fotoanodos. Por outro lado, o fotoeletrodo de  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  produziu uma densidade de fotocorrente de  $16 \mu\text{A cm}^{-2}$  em 1,23 V *versus* RHE devido a oxidação da água em  $\text{O}_2$ . A densidade de fotocorrente é igual a diferença entre densidade de corrente na luz e a densidade de corrente no escuro. O valor de fotocorrente obtido neste estudo está em perfeito acordo com os valores de fotocorrente reportados para o  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  não modificado (Tabela 3).

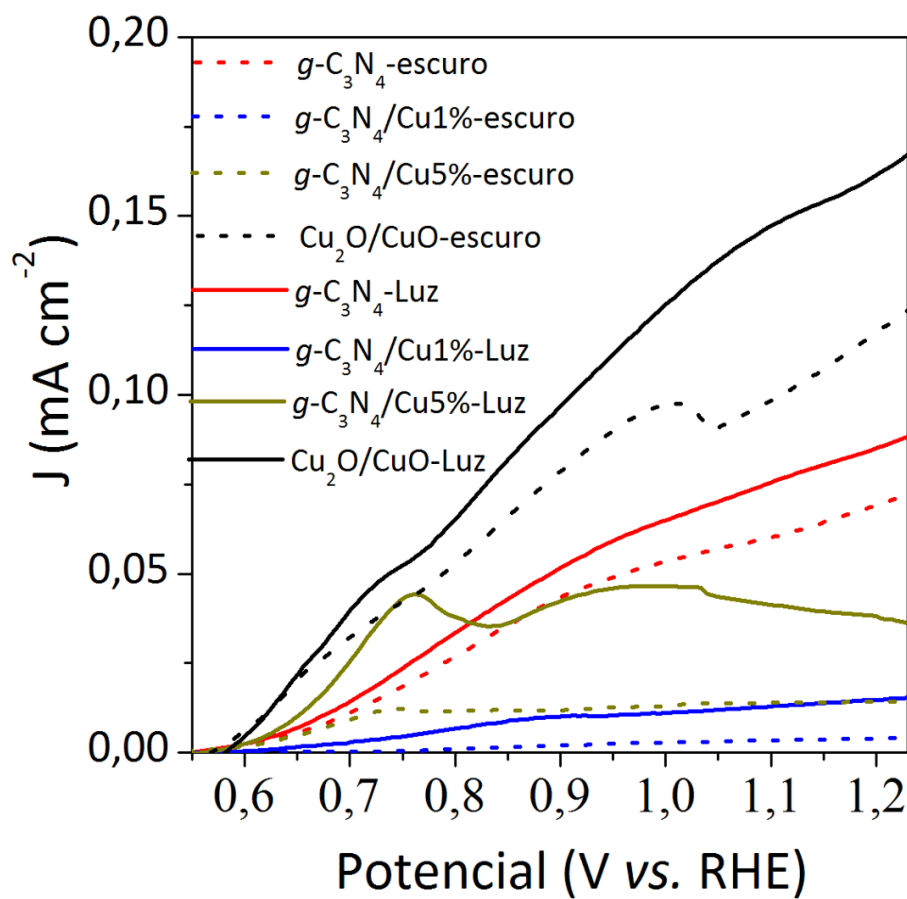
**Tabela 3 – Densidades de fotocorrente reportadas para fotoeletrodos de  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  não modificado.**

Fotoanodo	Eletrólito	Fonte de radiação	Densidade de fotocorrente/ $\mu\text{A cm}^{-2}$	Referência
$g\text{-C}_3\text{N}_4$	$\text{Na}_2\text{SO}_4$ 0,1 M	Lâmpada de Xe com filtro ( $\lambda > 420$ nm)	$\sim 10$ (1,10 V <i>versus</i> RHE)	(Ge <i>et al.</i> , 2013)
$g\text{-C}_3\text{N}_4$	$\text{Na}_2\text{SO}_4$ 0,01 M	Lâmpada de Xe (300 W) com filtro ( $\lambda > 420$ nm)	$\sim 16$ (1,59 V <i>versus</i> RHE)	(Yang <i>et al.</i> , 2014)
$g\text{-C}_3\text{N}_4$	$\text{Na}_2\text{SO}_4$ 0,1 M	–	1,8 (1,10 V <i>versus</i> RHE)	(Li <i>et al.</i> , 2014)

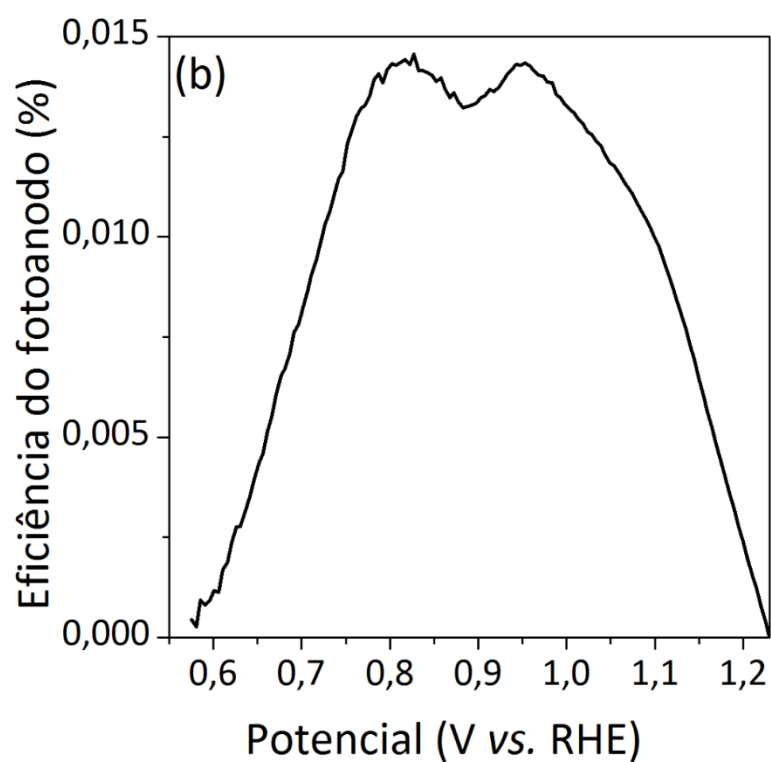
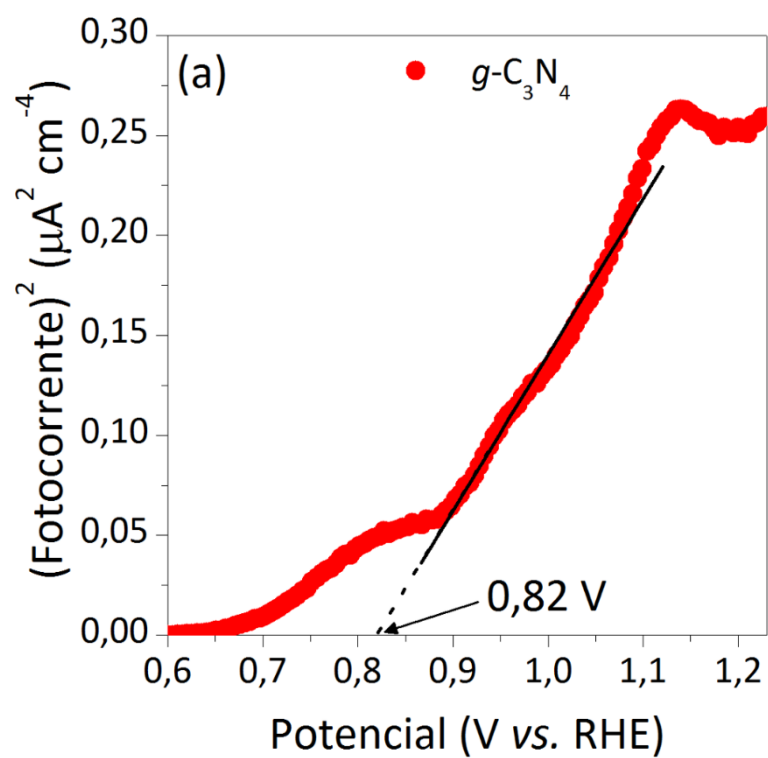
**Tabela 3 – Continuação**

Fotoanodo	Eletrólito	Fonte de radiação	Densidade de fotocorrente/ $\mu\text{A cm}^{-2}$	Referência
$g\text{-C}_3\text{N}_4$	$\text{Na}_2\text{SO}_4$ 0,1 M	Lâmpada de Hg de 125 W ( $\lambda > 400$ nm)	15 (1,60 V <i>versus</i> RHE)	(Samanta <i>et al.</i> , 2014)
$g\text{-C}_3\text{N}_4$	$\text{Na}_2\text{SO}_4$ 0,05 M	Lâmpada de Xe com filtro ( $\lambda > 420$ nm)	3,5 (o potencial aplicado não foi informado)	(Li, H. <i>et al.</i> , 2015)

**Figura 16 – Densidade de corrente dos fotoeletrodos no escuro e sob irradiação com LED branco.**



**Figura 17 – (a) Densidade de fotocorrente ao quadrado versus potencial aplicado para determinação do potencial “onset” e (b) eficiência de conversão de luz do  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ .**



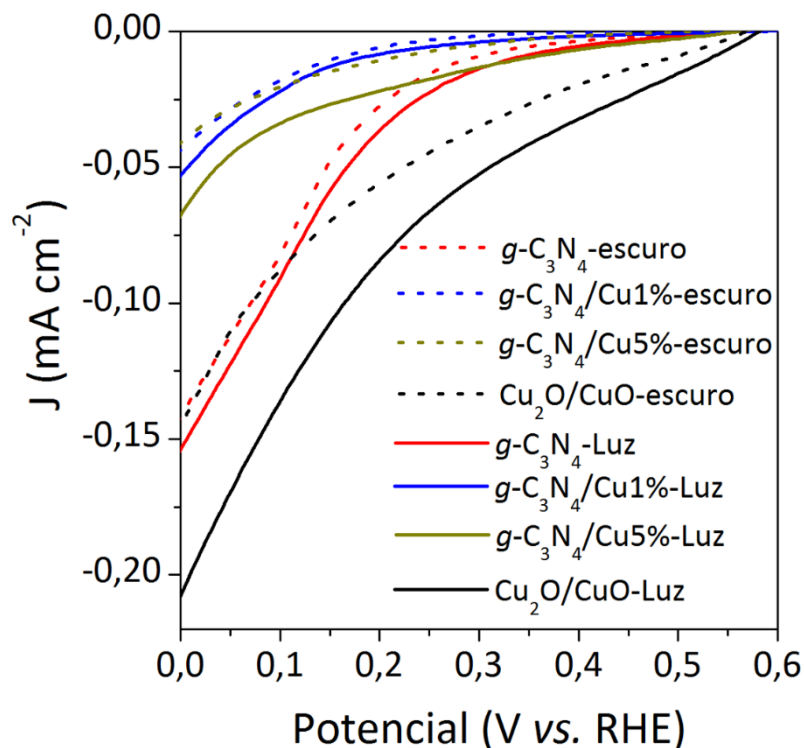
O valor do potencial “onset” determinado para o  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  foi igual a 0,82 V (Figura 17a). A eficiência de conversão de luz (HC-STH) do fotoeletrodo de  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  em

um sistema com 3 eletrodos foi calculada de acordo com a Equação 4 como sendo igual a 0,014% em 0,82 V *versus* RHE (Figura 17b).

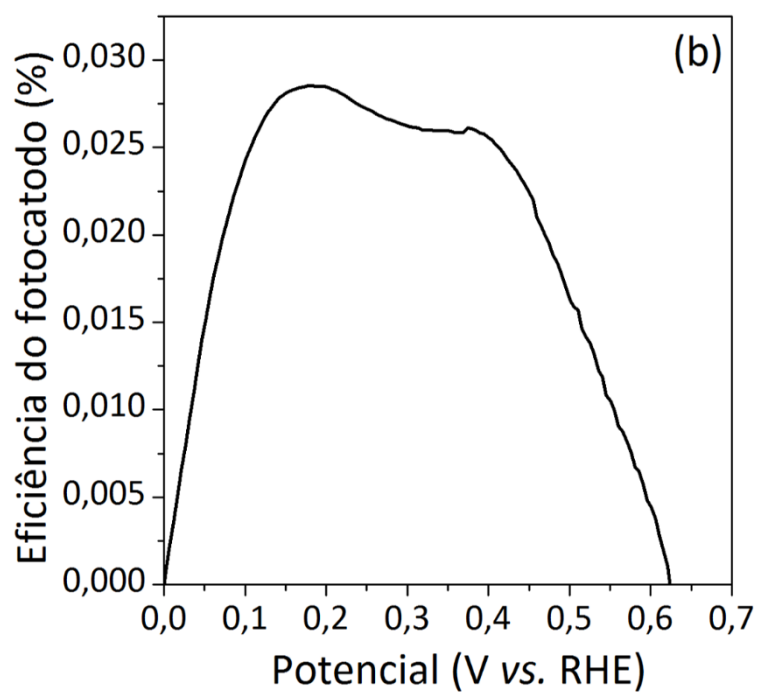
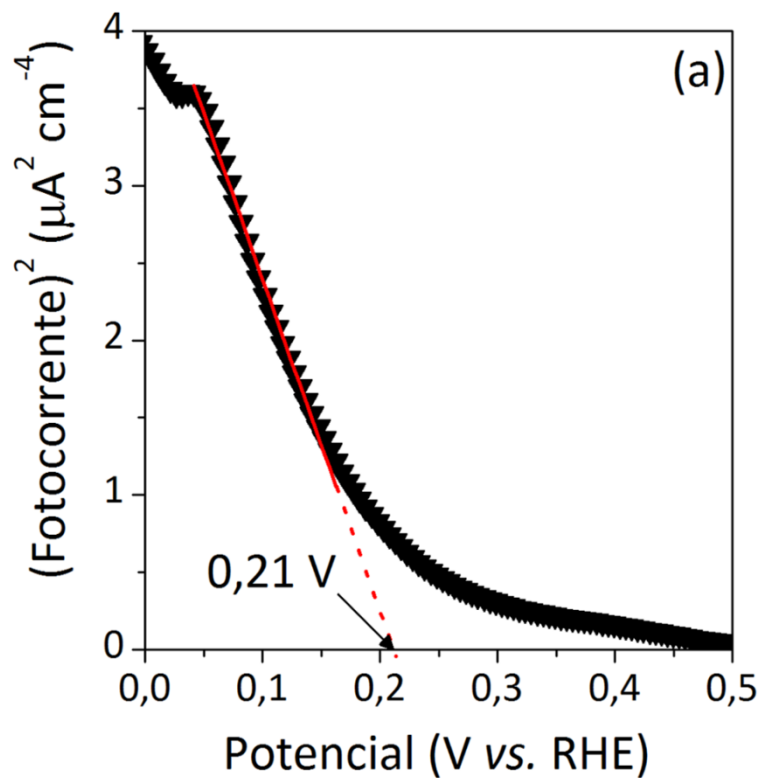
### 5.5.2. Testes dos fotoeletrodos como fotocatodos

O comportamento fotoeletroquímico dos fotoeletrodos como fotocatodos foi também estudado. As curvas de densidade de corrente e fotocorrente dos fotocatodos são mostradas na Figura 18. Os fotocatodos à base de  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ,  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Cu}1\%$ ,  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Cu}5\%$  e  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$  produziram densidades de fotocorrente igual a 12, 9, 27 e 60  $\mu\text{A cm}^{-2}$  em 0 V *versus* RHE, respectivamente. Os resultados obtidos indicam que o fotocatodo  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$  foi o mais ativo entre os materiais estudados e, por isso, ele foi escolhido para ser um dos componentes da célula fotoeletroquímica p-n que será descrita neste estudo. O potencial “onset” determinado para o fotocatodo  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$  foi de 0,21 V *versus* RHE (Figura 19a) e a eficiência do fotocatodo calculada de acordo com a Equação 5 foi de 0,029% em 0,17 V *versus* RHE (Figura 19b).

**Figura 18 – Densidade de corrente dos fotocatodos no escuro e sob irradiação com LED branco.**



**Figura 19 – (a) Densidade de fotocorrente ao quadrado versus potencial aplicado para determinação do potencial “onset” e (b) eficiência de conversão de luz do fotocatodo  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ .**

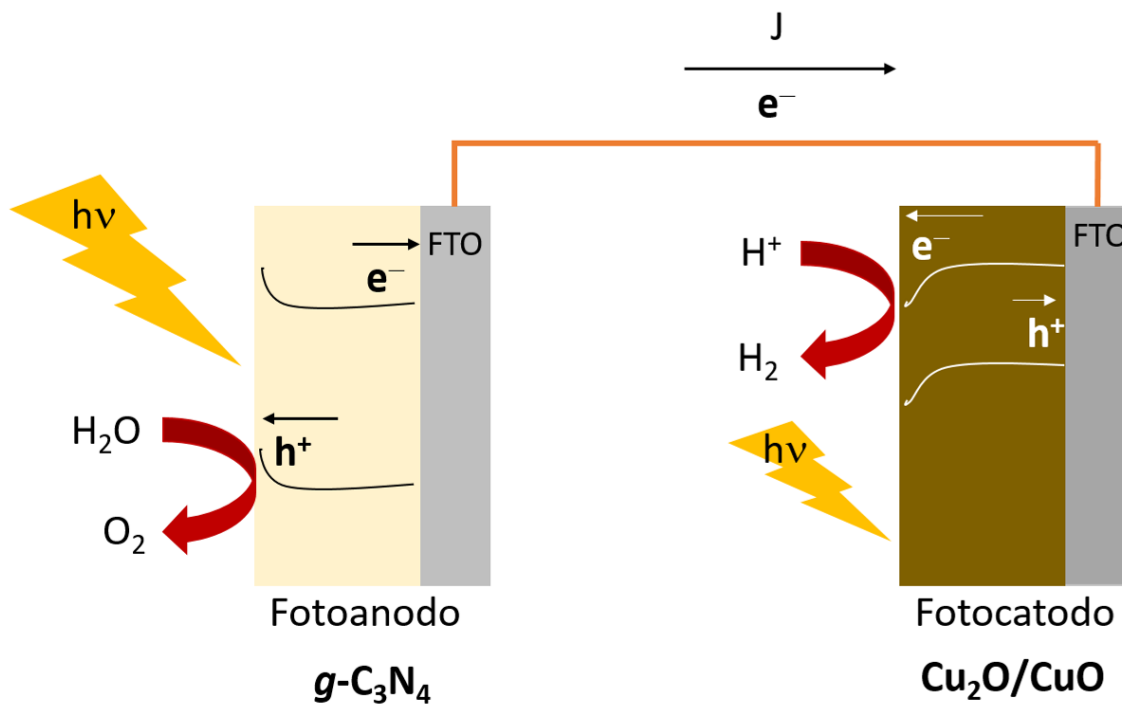




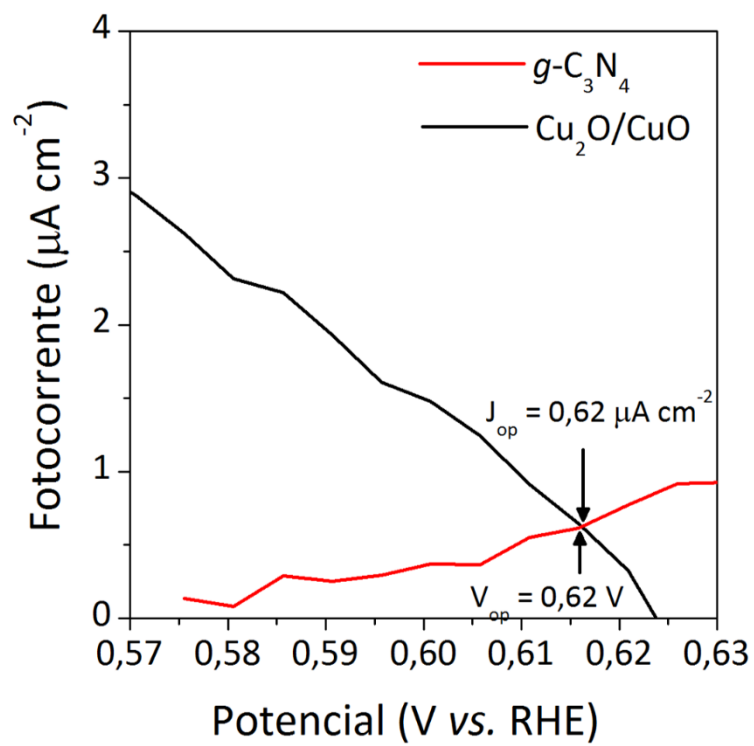
### 5.5.3. Clivagem da água usando uma célula fotoeletroquímica p-n

Um dispositivo fotoeletroquímico para clivagem da água em  $H_2$  e  $O_2$  pode ser construído a partir de um semicondutor do tipo n (fotoanodo) e um semicondutor do tipo p (fotocatodo). Este tipo de dispositivo é conhecido como uma célula fotoeletroquímica p-n. Este tipo de dispositivo tem a vantagem de usar semicondutores com energias de *bandgap* menores com capacidade de absorção complementar de energia solar. Além disso, este tipo de dispositivo permite a geração de fotovoltagem suficiente para produção de  $H_2$  a partir da água de forma sustentável (Walter *et al.*, 2010). Com base nos resultados dos testes fotoeletroquímicos realizados neste estudo, foi construída uma célula fotoeletroquímica p-n usando o semicondutor  $Cu_2O/CuO$  como fotocatodo e o  $g-C_3N_4$  como um fotoanodo (Figura 20). A eficiência da célula para fotoeletrólise da água em  $H_2$  e  $O_2$  pode ser estimada através da superposição das curvas de densidade de fotocorrente x potencial obtidas individualmente para o fotoanodo e para o fotocatodo (Miller *et al.*, 2005). A interseção das duas curvas indica o máximo de densidade de fotocorrente “in operando” ( $J_{op}$ ) para a célula fotoeletroquímica. A maior eficiência de uma célula fotoeletroquímica p-n será obtida quando as duas curvas interceptam mais próximo de seus máximos de potência individuais. Dessa forma, a densidade de fotocorrente ( $J_{op}$ ) e fotovoltagem ( $V_{op}$ ) obtidas para a célula p-n  $CuO/Cu_2O$  x  $g-C_3N_4$  foram  $0,62 \mu A cm^{-2}$  e 0,62 V, respectivamente (Figura 21). A eficiência da fotocélula (STH) calculada a partir da equação 3 foi de 0,004%. Apesar dos avanços obtidos até agora neste trabalho, a eficiência obtida para a célula operar de forma espontânea, sem a necessidade da aplicação de um potencial externo, ainda é muito baixa, comparada a outros dispositivos, indicando que modificações do fotoanodo e fotocatodo são necessárias para obtenção de uma maior eficiência para clivagem da água em  $H_2$  e  $O_2$ .

**Figura 20** – Representação esquemática da célula fotoeletroquímica p-n para clivagem da água em  $H_2$  e  $O_2$  composta de um fotoanodo de  $g-C_3N_4$  e um fotocátodo de  $Cu_2O/CuO$  que não precisa de aplicação de um potencial externo para funcionar.



**Figura 21** – Comportamento das curvas de densidade de fotocorrente x potencial do fotocátodo ( $Cu_2O/CuO$ ) e fotoanodo ( $g-C_3N_4$ ) sobrepostas.



## 6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho foram sintetizados diferentes fotoeletrodos à base de  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ,  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Cu}1\%$ ,  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Cu}5\%$  e  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ . A composição das fases presentes nos fotoeletrodos foi confirmada através de medidas de DRX. Os materiais contendo  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  apresentaram uma morfologia do tipo esponja com alta área específica. Por outro lado, o material à base de  $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$  apresentou um aglomerado de partículas com uma menor área específica de  $17 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Os dados de reflectância difusa mostraram que a formação das heterojunções diminui a energia de *bandgap* do  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ , possibilitando a absorção de luz em uma faixa mais ampla do espectro visível.

Os testes fotoeletroquímicos indicaram que apenas o  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  foi estável como um fotoanodo. Em potenciais anódicos os fotoeletrodos contendo óxido de cobre foram instáveis devido a oxidação do  $\text{Cu}_2\text{O}$  presente nas heterojunções. Isso sugere que sem o uso de uma camada protetora ele não pode ser utilizado como um fotoanodo. Por outro lado, o material mais ativo como fotocátodo foi o fotoeletrodo à base de  $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ . Entretanto, os valores de fotocorrentes obtidos foram menores que os reportados na literatura para a heterojunção.

Com base nos testes fotoeletroquímicos, uma célula fotoeletroquímica p-n foi construída usando a heterojunção  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$  como fotocátodo e o  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  como um fotoanodo. Os resultados obtidos indicaram uma baixa eficiência (0,004%) para fotogeração espontânea de  $\text{H}_2$  e  $\text{O}_2$  a partir da água usando luz branca de LED ( $20 \text{ mW cm}^{-2}$ ,  $\lambda > 450 \text{ nm}$ ). Estes dados indicam que a modificação do fotoanodo e fotocátodo são essenciais para aumentar a eficiência da fotocélula.

Apesar da eficiência de conversão de energia luminosa em energia química do dispositivo fotoeletroquímico ter sido baixa, espera-se que esta dissertação possa contribuir para o desenvolvimento de novos dispositivos fotoeletroquímicos de maior eficiência.

## 7. PERSPECTIVAS FUTURAS

Para melhorar a eficiência das fotocélulas é sugerido utilizar as seguintes estratégias em trabalhos futuros:

- (i) Depositar filmes finos de óxidos metálicos como uma camada passivadora na superfície do FTO para evitar a recombinação no substrato condutor;
- (ii) Melhorar a estabilidade química dos fotoeletrodos através da deposição de camadas protetoras de óxidos metálicos estáveis.
- (iii) Aumentar a condutividade elétrica dos filmes através de dopagens dos fotoeletrodos com cátions ou ânions adequados.
- (iv) Aumentar a cinética de evolução de  $O_2$  através do uso de cocatalisadores.
- (v) Aumentar a cinética de evolução de  $H_2$  através do uso de cocatalisadores.

## REFERÊNCIAS

BAK, T. *et al.* Photo-electrochemical hydrogen generation from water using solar energy. Materials-related aspects. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 27, n. 10, p. 991-1022, 2002.

BALANDEH, M. *et al.* Quasi-1D hyperbranched WO<sub>3</sub> nanostructures for low-voltage photoelectrochemical water splitting. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, n. 11, p. 6110-6117, 2015.

BANDARA, J.; UDAWATTA, C. P. K.; RAJAPAKSE, C. S. K. Highly stable CuO incorporated TiO<sub>2</sub> catalyst for photocatalytic hydrogen production from H<sub>2</sub>O. **Photochemical and Photobiological Sciences**, v. 4, n. 11, p. 857-861, 2005.

BASNET, P.; ZHAO, Y. Tuning the Cu<sub>x</sub>O nanorod composition for efficient visible light induced photocatalysis. **Catalysis Science and Technology**, v. 6, n. 7, p. 2228-2238, 2016.

BHUVANESHWARI, S.; GOPALAKRISHNAN, N. Facile synthesis of low dimensional CuO nanostructures and their gas sensing applications. **Crystal Research and Technology**, 2016.

BORNOZ, P. *et al.* A bismuth vanadate-cuprous oxide tandem cell for overall solar water splitting. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 30, p. 16959-16966, 2014.

BU, Y. *et al.* Fabrication of C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ultrathin flakes by mechanical grind method with enhanced photocatalysis and photoelectrochemical performance. **RSC Advances**, v. 6, n. 53, p. 47813-47819, 2016.

CAO, J. *et al.* Fabrication of p-type CaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanofilms for photoelectrochemical hydrogen generation. **Electrochemistry Communications**, v. 13, n. 3, p. 275-278, 2011.

CAO, S.; YU, J. g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-based photocatalysts for hydrogen generation. **Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 5, n. 12, p. 2101-2107, 2014.

CHAI, B.; ZOU, F.; CHEN, W. Facile synthesis of Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composites with improved visible light photocatalytic activity. **Journal of Materials Research**, v. 30, n. 8, p. 1128-1136, 2015.

CHAUHAN, D. *et al.* Preparation and characterization of nanostructured CuO thin films for photoelectrochemical splitting of water. **Bulletin of Materials Science**, v. 29, n. 7, p. 709-716, 2006.

CHEN, H. M. *et al.* Nano-architecture and material designs for water splitting photoelectrodes. **Chemical Society Reviews**, v. 41, n. 17, p. 5654-5671, 2012.

CHEN, S. A.; THIND, S. S.; CHEN, A. C. Nanostructured materials for water splitting - state of the art and future needs: A mini-review. **Electrochemistry Communications**, v. 63, p. 10-17, 2016.

CHEN, Z. *et al.* In situ template-free ion-exchange process to prepare visible-light-active  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{NiS}$  hybrid photocatalysts with enhanced hydrogen evolution activity. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 15, p. 7801-7807, 2014.

CHEN, Z. B. *et al.* Accelerating materials development for photoelectrochemical hydrogen production: Standards for methods, definitions, and reporting protocols. **Journal of Materials Research**, v. 25, n. 1, p. 3-16, 2010.

COLE, B. *et al.* Evaluation of nitrogen doping of tungsten oxide for photoelectrochemical water splitting. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 13, p. 5213-5220, 2008.

CUI, H. *et al.* Black nanostructured  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  with improved solar absorption and enhanced photoelectrochemical water splitting. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, n. 22, p. 11830-11837, 2015.

DAI, K. *et al.* Heterojunction of facet coupled  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ /surface-fluorinated  $\text{TiO}_2$  nanosheets for organic pollutants degradation under visible LED light irradiation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 156-157, p. 331-340, 2014.

DE JONGH, P. E.; VANMAEKELBERGH, D.; KELLY, J. J.  $\text{Cu}_2\text{O}$ : A catalyst for the photochemical decomposition of water? **Chemical Communications**, n. 12, p. 1069-1070, 1999.

DONG, F. *et al.* In situ construction of  $g\text{-C}_3\text{N}_4/g\text{-C}_3\text{N}_4$  metal-free heterojunction for enhanced visible-light photocatalysis. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 5, n. 21, p. 11392-11401, 2013.

DONG, G.; ZHANG, L. Porous structure dependent photoreactivity of graphitic carbon nitride under visible light. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 3, p. 1160-1166, 2012.

DONG, G. *et al.* A fantastic graphitic carbon nitride ( $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ) material: Electronic structure, photocatalytic and photoelectronic properties. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 20, n. 1, p. 33-50, 2014.

DUBALE, A. A. *et al.* Heterostructured  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$  decorated with nickel as a highly efficient photocathode for photoelectrochemical water reduction. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, n. 23, p. 12482-12499, 2015.

DUBALE, A. A. *et al.* A highly stable CuS and CuS-Pt modified  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$  heterostructure as an efficient photocathode for the hydrogen evolution reaction. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 4, n. 6, p. 2205-2216, 2016.

DUTTA, S. A review on production, storage of hydrogen and its utilization as an energy resource. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, n. 4, p. 1148-1156, 2014.

EIA. U. S. Energy Information Administration, International Energy Statistics. 2015. Disponível em: <<http://www.eia.gov/oiaf/aeo/tablebrowser/#release=IEO2013&subject=0-IEO2013&table=1-IEO2013&region=0-0&cases=Reference-d041117>>. Acesso em: 31-07-2016.

EL RUBY MOHAMED, A.; ROHANI, S. Modified  $\text{TiO}_2$  nanotube arrays (TNTAs): Progressive strategies towards visible light responsive photoanode, a review. **Energy and Environmental Science**, v. 4, n. 4, p. 1065-1086, 2011.

FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. **Nature**, v. 238, n. 5358, p. 37-38, 1972.

GAO, L. *et al.* Photoelectrochemical hydrogen production on InP nanowire arrays with molybdenum sulfide electrocatalysts. **Nano Letters**, v. 14, n. 7, p. 3715-3719, 2014.



GE, L. *et al.* In situ synthesis of cobalt-phosphate (Co-Pi) modified  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  photocatalysts with enhanced photocatalytic activities. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 142-143, p. 414-422, 2013.

GOU, L.; MURPHY, C. J. Controlling the size of  $\text{Cu}_2\text{O}$  nanocubes from 200 to 25 nm. **Journal of Materials Chemistry**, v. 14, n. 4, p. 735-738, 2004.

GURUDAYAL *et al.* Perovskite-Hematite Tandem Cells for Efficient Overall Solar Driven Water Splitting. **Nano Letters**, v. 15, n. 6, p. 3833-3839, 2015.

HAN, J. *et al.*  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$  photocathode with improved stability for photoelectrochemical water reduction. **RSC Advances**, v. 5, n. 14, p. 10790-10794, 2015.

HERNÁNDEZ, S. *et al.* Optimization of 1D  $\text{ZnO}@\text{TiO}_2$  core-shell nanostructures for enhanced photoelectrochemical water splitting under solar light illumination. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 6, n. 15, p. 12153-12167, 2014.

HISATOMI, T.; KUBOTA, J.; DOMEN, K. Recent advances in semiconductors for photocatalytic and photoelectrochemical water splitting. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 22, p. 7520-7535, 2014.

HO-KIMURA, S. *et al.* A method for synthesis of renewable  $\text{Cu}_2\text{O}$  junction composite electrodes and their photoelectrochemical properties. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 3, n. 4, p. 710-717, 2015.

HOU, Y. *et al.* Strongly Coupled Ternary Hybrid Aerogels of N-deficient Porous Graphitic- $\text{C}_3\text{N}_4$  Nanosheets/N-Doped Graphene/NiFe-Layered Double Hydroxide for Solar-Driven Photoelectrochemical Water Oxidation. **Nano Letters**, v. 16, n. 4, p. 2268-2277, 2016.

HOU, Y. *et al.* Constructing 2D porous graphitic  $\text{C}_3\text{N}_4$  nanosheets/nitrogen-doped graphene/layered  $\text{MoS}_2$  ternary nanojunction with enhanced photoelectrochemical activity. **Advanced Materials**, v. 25, n. 43, p. 6291-6297, 2013.

HU, S. W. *et al.* Non-covalent doping of graphitic carbon nitride with ultrathin graphene oxide and molybdenum disulfide nanosheets: An effective binary heterojunction photocatalyst under visible light irradiation. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 431, p. 42-49, 2014.

HUANG, Q. *et al.* Highly aligned Cu<sub>2</sub>O/CuO/TiO<sub>2</sub> core/shell nanowire arrays as photocathodes for water photoelectrolysis. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, n. 7, p. 2418-2425, 2013.

HUANG, Q.; YE, Z.; XIAO, X. Recent progress in photocathodes for hydrogen evolution. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, n. 31, p. 15824-15837, 2015.

JIAN, X. *et al.* Construction of carbon quantum dots/proton-functionalized graphitic carbon nitride nanocomposite via electrostatic self-assembly strategy and its application. **Applied Surface Science**, v. 370, p. 514-521, 2016.

KHASELEV, O.; TURNER, J. A. Electrochemical stability of p-GaInP<sub>2</sub> in aqueous electrolytes toward photoelectrochemical water splitting. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 145, n. 10, p. 3335-3339, 1998.

KIM, J. H. *et al.* Wireless Solar Water Splitting Device with Robust Cobalt-Catalyzed, Dual-Doped BiVO<sub>4</sub> Photoanode and Perovskite Solar Cell in Tandem: A Dual Absorber Artificial Leaf. **ACS Nano**, v. 9, n. 12, p. 11820-11829, 2015.

KIM, T. W. *et al.* Simultaneous enhancements in photon absorption and charge transport of bismuth vanadate photoanodes for solar water splitting. **Nature Communications**, v. 6, 2015.

KUANG, P. Y. *et al.* g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> decorated ZnO nanorod arrays for enhanced photoelectrocatalytic performance. **Applied Surface Science**, 2015.

LI, H. *et al.* Intercorrelated Superhybrid of AgBr Supported on Graphitic-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Decorated Nitrogen-Doped Graphene: High Engineering Photocatalytic Activities for Water Purification and CO<sub>2</sub> Reduction. **Advanced Materials**, v. 27, n. 43, p. 6906-6913, 2015.

LI, J.; HAO, H.; ZHU, Z. Construction of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-WO<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> double Z-scheme system with enhanced photoelectrochemical performance. **Materials Letters**, v. 168, p. 180-183, 2016.

LI, J. T.; WU, N. Q. Semiconductor-based photocatalysts and photoelectrochemical cells for solar fuel generation: a review. **Catalysis Science & Technology**, v. 5, n. 3, p. 1360-1384, 2015.

LI, K.; SU, F. Y.; ZHANG, W. D. Modification of  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  nanosheets by carbon quantum dots for highly efficient photocatalytic generation of hydrogen. **Applied Surface Science**, v. 375, p. 110-117, 2016.

LI, K. *et al.* Ultrasonic-assisted pyrolyzation fabrication of reduced  $\text{SnO}_{2-x}/g\text{-C}_3\text{N}_4$  heterojunctions: Enhance photoelectrochemical and photocatalytic activity under visible LED light irradiation. **Nano Research**, v. 9, n. 7, p. 1969-1982, 2016.

LI, Q. *et al.* High efficiency photocatalysis for pollutant degradation with  $\text{MoS}_2/\text{C}_3\text{N}_4$  heterostructures. **Langmuir**, v. 30, n. 29, p. 8965-8972, 2014.

LI, Q. *et al.* Exploring the effects of nanocrystal facet orientations in  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{BiOCl}$  heterostructures on photocatalytic performance. **Nanoscale**, v. 7, n. 45, p. 18971-18983, 2015.

LI, Z. *et al.* Novel CdS nanorods/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$  nanosheets 1-D/2-D hybrid architectures: an in situ growth route and excellent visible light photoelectrochemical performances. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 27, n. 3, p. 2904-2913, 2016.

LIU, C. *et al.* In Situ Co-Crystallization for Fabrication of  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$  Heterojunction for Enhanced Visible-Light Photocatalysis. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 119, n. 30, p. 17156-17165, 2015.

LIU, H.; JIN, Z.; XU, Z. Hybridization of  $\text{Cd}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{S}$  with  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  nanosheets: A visible-light-driven photocatalyst for  $\text{H}_2$  evolution from water and degradation of organic pollutants. **Dalton Transactions**, v. 44, n. 32, p. 14368-14375, 2015.

LIU, H. *et al.* Fabrication of  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4\text{-}g\text{-C}_3\text{N}_4$  sheet-on-sheet nanocomposites for efficient visible-light photocatalytic  $\text{H}_2$ -evolution and degradation of organic pollutants. **RSC Advances**, v. 5, n. 119, p. 97951-97961, 2015.

LIU, J. *et al.* Simple pyrolysis of urea into graphitic carbon nitride with recyclable adsorption and photocatalytic activity. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 38, p. 14398-14401, 2011.

LIU, Y. *et al.* In situ ion-exchange synthesis of  $\text{SnS}_2/g\text{-C}_3\text{N}_4$  nanosheets heterojunction for enhancing photocatalytic activity. **RSC Advances**, v. 6, n. 13, p. 10802-10809, 2016.

LU, Y. *et al.* Exfoliated carbon nitride nanosheets decorated with NiS as an efficient noble-metal-free visible-light-driven photocatalyst for hydrogen evolution. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 17, n. 26, p. 17355-17361, 2015.

LUO, J. *et al.* Cu<sub>2</sub>O Nanowire Photocathodes for Efficient and Durable Solar Water Splitting. **Nano Letters**, v. 16, n. 3, p. 1848-1857, 2016.

MALIZIA, M. *et al.* Formation of a p-n heterojunction on GaP photocathodes for H<sub>2</sub> production providing an open-circuit voltage of 710 mV. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, n. 19, p. 6847-6853, 2014.

MASUDY-PANAH, S. *et al.* Nanocrystal Engineering of Sputter-Grown CuO Photocathode for Visible-Light-Driven Electrochemical Water Splitting. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 8, n. 2, p. 1206-1213, 2016.

MATSUMOTO, Y.; SUGIYAMA, K.; SATO, E. I. Photocathodic Hydrogen Evolution Reactions at p-Type CaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Electrodes with Fermi Level Pinning. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 135, n. 1, p. 98-104, 1988.

MILLER, E. L. *et al.* Development of reactively sputtered metal oxide films for hydrogen-producing hybrid multijunction photoelectrodes. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 88, n. 2, p. 131-144, 2005.

MINGGU, L. J.; WAN DAUD, W. R.; KASSIM, M. B. An overview of photocells and photoreactors for photoelectrochemical water splitting. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 11, p. 5233-5244, 2010.

MOR, G. K. *et al.* A review on highly ordered, vertically oriented TiO<sub>2</sub> nanotube arrays: Fabrication, material properties, and solar energy applications. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 90, n. 14, p. 2011-2075, 2006.

MORALES-GUIO, C. G. *et al.* Photoelectrochemical hydrogen production in alkaline solutions using Cu<sub>2</sub>O coated with earth-abundant hydrogen evolution catalysts. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 54, n. 2, p. 664-667, 2015.

NI, M. *et al.* Potential of renewable hydrogen production for energy supply in Hong Kong. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 31, n. 10, p. 1401-1412, 2006.

NIAN, J. N.; HU, C. C.; TENG, H. Electrodeposited p-type Cu<sub>2</sub>O for H<sub>2</sub> evolution from photoelectrolysis of water under visible light illumination. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, n. 12, p. 2897-2903, 2008.

NOZIK, A. J. Photoelectrochemistry - applications to solar-energy conversion. **Annual Review of Physical Chemistry**, v. 29, p. 189-222, 1978.

NOZIK, A. J. *et al.* Size quantization in small semiconductor particles. **Journal of Physical Chemistry**, v. 89, n. 3, p. 397-399, 1985.

OH, I.; KYE, J.; HWANG, S. Enhanced photoelectrochemical hydrogen production from silicon nanowire array photocathode. **Nano Letters**, v. 12, n. 1, p. 298-302, 2012.

OSTERLOH, F. E. Inorganic nanostructures for photoelectrochemical and photocatalytic water splitting. **Chemical Society Reviews**, v. 42, n. 6, p. 2294-2320, 2013.

PARACCHINO, A. *et al.* Highly active oxide photocathode for photoelectrochemical water reduction. **Nature Materials**, v. 10, n. 6, p. 456-461, 2011.

PARK, Y.; MCDONALD, K. J.; CHOI, K. S. Progress in bismuth vanadate photoanodes for use in solar water oxidation. **Chemical Society Reviews**, v. 42, n. 6, p. 2321-2337, 2013.

PATNAIK, S.; MARTHA, S.; PARIDA, K. M. An overview of the structural, textural and morphological modulations of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> towards photocatalytic hydrogen production. **RSC Advances**, v. 6, n. 52, p. 46929-46951, 2016.

PAWAR, R. C. *et al.* Gold nanoparticle modified graphitic carbon nitride/multi-walled carbon nanotube (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CNTs/Au) hybrid photocatalysts for effective water splitting and degradation. **RSC Advances**, v. 5, n. 31, p. 24281-24292, 2015.

PETER, L. M.; UPUL WIJAYANTHA, K. G. Photoelectrochemical water splitting at semiconductor electrodes: Fundamental problems and new perspectives. **ChemPhysChem**, v. 15, n. 10, p. 1983-1995, 2014.

PRÉVOT, M. S.; GUIJARRO, N.; SIVULA, K. Enhancing the Performance of a Robust Sol-Gel-Processed p-Type Delafossite  $\text{CuFeO}_2$  Photocathode for Solar Water Reduction. **ChemSusChem**, v. 8, n. 8, p. 1359-1367, 2015.

PRÉVOT, M. S.; SIVULA, K. Photoelectrochemical tandem cells for solar water splitting. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 35, p. 17879-17893, 2013.

SAKTHIVEL, S.; KISCH, H. Photocatalytic and photoelectrochemical properties of nitrogen-doped titanium dioxide. **ChemPhysChem**, v. 4, n. 5, p. 487-490, 2003.

SALVADOR, P. Mechanisms of water photooxidation at n- $\text{TiO}_2$  rutile single crystal oriented electrodes under UV illumination in competition with photocorrosion. **Progress in Surface Science**, v. 86, n. 1-2, p. 41-58, 2011.

SAMANTA, S.; MARTHA, S.; PARIDA, K. Facile synthesis of  $\text{Au/g-C}_3\text{N}_4$  nanocomposites: An inorganic/organic hybrid plasmonic photocatalyst with enhanced hydrogen gas evolution under visible-light irradiation. **ChemCatChem**, v. 6, n. 5, p. 1453-1462, 2014.

SHEN, J. *et al.* Template-free synthesis of three-dimensional nanoporous bulk graphitic carbon nitride with remarkably enhanced photocatalytic activity and good separation properties. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2015, n. 15, p. 2611-2618, 2015.

SHI, L. *et al.* Facile synthesis of a  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  isotype composite with enhanced visible-light photocatalytic activity. **RSC Advances**, v. 5, n. 123, p. 101843-101849, 2015.

SIM, U. *et al.* Nanostructural dependence of hydrogen production in silicon photocathodes. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, n. 17, p. 5414-5422, 2013.

SINGH, A. P. *et al.* Improvement in the structural, optical, electronic and photoelectrochemical properties of hydrogen treated bismuth vanadate thin films. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 12, p. 4311-4319, 2015.

SIVULA, K.; LE FORMAL, F.; GRÄTZEL, M. Solar water splitting: Progress using hematite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) photoelectrodes. **ChemSusChem**, v. 4, n. 4, p. 432-449, 2011.

SIVULA, K. *et al.* Photoelectrochemical water splitting with mesoporous hematite prepared by a solution-based colloidal approach. **Journal of the American Chemical Society**, v. 132, n. 21, p. 7436-7444, 2010.

TADA, H.; FUJISHIMA, M.; KOBAYASHI, H. Photodeposition of metal sulfide quantum dots on titanium(IV) dioxide and the applications to solar energy conversion. **Chemical Society Reviews**, v. 40, n. 7, p. 4232-4243, 2011.

TAUC, J. **Amorphous and Liquid Semiconductors**. Springer Science & Business Media, 2012. 441.

THEERTHAGIRI, J. *et al.* Photocatalytic and photoelectrochemical studies of visible-light active  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanocomposites. **RSC Advances**, v. 4, n. 72, p. 38222-38229, 2014.

TIAN, N. *et al.* Novel g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/BiIO<sub>4</sub> heterojunction photocatalysts: Synthesis, characterization and enhanced visible-light-responsive photocatalytic activity. **RSC Advances**, v. 4, n. 80, p. 42716-42722, 2014.

WALTER, M. G. *et al.* Solar water splitting cells. **Chemical Reviews**, v. 110, n. 11, p. 6446-6473, 2010.

WANG, G. *et al.* Chemically modified nanostructures for photoelectrochemical water splitting. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 18, n. 1, p. 35-51, 2014.

WANG, G. *et al.* Hydrogen-treated TiO<sub>2</sub> nanowire arrays for photoelectrochemical water splitting. **Nano Letters**, v. 11, n. 7, p. 3026-3033, 2011.

WANG, H. *et al.* Photoelectrochemistry of nanostructured WO<sub>3</sub> thin film electrodes for water oxidation: Mechanism of electron transport. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, n. 24, p. 5686-5696, 2000.

WANG, J.; SU, F. Y.; ZHANG, W. D. Preparation and enhanced visible light photoelectrochemical activity of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZnO nanotube arrays. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 18, n. 10, p. 2921-2929, 2014.

WANG, P.; NG, Y. H.; AMAL, R. Embedment of anodized p-type Cu<sub>2</sub>O thin films with CuO nanowires for improvement in photoelectrochemical stability. **Nanoscale**, v. 5, n. 7, p. 2952-2958, 2013.

WANG, P. *et al.* Enhanced visible light-induced charge separation and charge transport in Cu<sub>2</sub>O-based photocathodes by urea treatment. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 7, n. 36, p. 19887-19893, 2015.

WANG, P. *et al.* Introducing a protective interlayer of TiO<sub>2</sub> in Cu<sub>2</sub>O-CuO heterojunction thin film as a highly stable visible light photocathode. **RSC Advances**, v. 5, n. 7, p. 5231-5236, 2015.

WANG, T. *et al.* Au nanoparticle sensitized ZnO nanopencil arrays for photoelectrochemical water splitting. **Nanoscale**, v. 7, n. 1, p. 77-81, 2015.

WANG, X. *et al.* A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light. **Nature Materials**, v. 8, n. 1, p. 76-80, 2009.

WANG, Y.; WANG, X.; ANTONIETTI, M. Polymeric graphitic carbon nitride as a heterogeneous organocatalyst: From photochemistry to multipurpose catalysis to sustainable chemistry. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 51, n. 1, p. 68-89, 2012.

WOLCOTT, A. *et al.* Photoelectrochemical study of nanostructured ZnO thin films for hydrogen generation from water splitting. **Advanced Functional Materials**, v. 19, n. 12, p. 1849-1856, 2009.

XIAO, J.; ZHANG, X.; LI, Y. A ternary g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Pt/ZnO photoanode for efficient photoelectrochemical water splitting. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 30, p. 9080-9087, 2015.

XIE, X. *et al.* In situ growth of graphitic carbon nitride films on transparent conducting substrates via a solvothermal route for photoelectrochemical performance. **RSC Advances**, v. 6, n. 12, p. 9916-9922, 2016.

XING, Z. *et al.* On the engineering part of solar hydrogen production from water splitting: Photoreactor design. **Chemical Engineering Science**, v. 104, p. 125-146, 2013.



YANG, X. *et al.* Nitrogen-doped ZnO nanowire arrays for photoelectrochemical water splitting. **Nano Letters**, v. 9, n. 6, p. 2331-2336, 2009.

YANG, Y. *et al.* Fabrication of Z-scheme plasmonic photocatalyst Ag@AgBr/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> with enhanced visible-light photocatalytic activity. **Journal of Hazardous Materials**, v. 271, p. 150-159, 2014.

YE, L.; WANG, D.; CHEN, S. Fabrication and Enhanced Photoelectrochemical Performance of MoS<sub>2</sub>/S-Doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Heterojunction Film. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 8, n. 8, p. 5280-5289, 2016.

YE, S. *et al.* A review on g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> for photocatalytic water splitting and CO<sub>2</sub> reduction. **Applied Surface Science**, 2015.

YIN, S. *et al.* Recent progress in g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> based low cost photocatalytic system: Activity enhancement and emerging applications. **Catalysis Science and Technology**, v. 5, n. 12, p. 5048-5061, 2015.

YU, P.; ZHANG, J. Some interesting properties of black hydrogen-treated TiO<sub>2</sub> nanowires and their potential application in solar energy conversion. **Science China Chemistry**, v. 58, n. 12, p. 1810-1815, 2015.

YU, Q. *et al.* Hematite films decorated with nanostructured ferric oxyhydroxide as photoanodes for efficient and stable photoelectrochemical water splitting. **Advanced Functional Materials**, v. 25, n. 18, p. 2686-2692, 2015.

ZANDI, O.; HAMANN, T. W. The potential versus current state of water splitting with hematite. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 17, n. 35, p. 22485-22503, 2015.

ZHANG, H. *et al.* Carbon dots decorated graphitic carbon nitride as an efficient metal-free photocatalyst for phenol degradation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 180, p. 656-662, 2016.

ZHANG, J. *et al.* Monoclinic WO<sub>3</sub> nanomultilayers with preferentially exposed (002) facets for photoelectrochemical water splitting. **Nano Energy**, v. 11, p. 189-195, 2015.

ZHANG, T. *et al.* Iron-doping-enhanced photoelectrochemical water splitting performance of nanostructured WO<sub>3</sub>: A combined experimental and theoretical study. **Nanoscale**, v. 7, n. 7, p. 2933-2940, 2015.

ZHANG, Z.; WANG, P. Highly stable copper oxide composite as an effective photocathode for water splitting via a facile electrochemical synthesis strategy. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 6, p. 2456-2464, 2012.

ZHAO, Y. F. *et al.* Cu<sub>2</sub>O decorated with cocatalyst MoS<sub>2</sub> for solar hydrogen production with enhanced efficiency under visible light. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 26, p. 14238-14245, 2014.

ZHONG, Y. *et al.* Earth-abundant NiS co-catalyst modified metal-free mpg-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CNT nanocomposites for highly efficient visible-light photocatalytic H<sub>2</sub> evolution. **Dalton Transactions**, v. 44, n. 41, p. 18260-18269, 2015.